Beiträge

zur

Kenntnis der Chinonimidfarbstoffe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

vorgelegt

von

Karl Uhlmann

aus Leisnig in Sachsen.

Dresden.

Lehmannsche Buchdruckerei.

1895.

Beiträge

zur

Kenntnis der Chinonimidfarbstoffe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

vorgelegt

von

Karl Uhlmann

aus Leisnig in Sachsen.

Dresden.

Lehmannsche Buchdruckerei.

1895.

Beiträge

zur

Kenntnis der Chinonimidfarbstoffe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

vorgelegt

von

Kurt Hahnemann

aus Leipzig in Sachsen.

Dresden.
Buchdruckerei Bernhard Kaden.
1902.

Seinem

lieben Vater

in

steter Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde in der Absicht unternommen, die Kenntnis der Chinonimidfarbstoffe (im engeren Sinne) und der Oxazinfarbstoffe zu erweitern. Sie wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. R. Möhlau im Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Königl. Sächs. Technischen Hochschule zu Dresden ausgeführt.

Es sei mir vergönnt, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. R. Möhlau, für die mir jederzeit und speziell bei Ausführung dieser Arbeit freundlichst gewährte, thatkräftige Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Desgleichen sei mir gestattet, Herrn Geheimen Hofrat Prof. Dr. R. Schmitt, Herrn Prof. Dr. W. Hempel und Herrn Prof. Dr. E. v. Meyer, dessen Assistent ich gegenwärtig die Ehre habe zu sein, für das rege Interesse, welches sie stets in liebenswürdigster Weise an meinen chemischen Studien genommen haben, auch hierdurch verbindlichst zu danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0043

Inhalts-Angabe.

Seite

Einleitung.

Zur Nomenklatur der Chinonimidfarbstoffe 9

Experimenteller Teil.

I. *Chinazinfarbstoffe*:

Allgemeines über Azone 14

Dibromchinonchlorimid 17

A. Basische Azone:

Dimethylamidodibromphenazon 19

B. Phenolartige Azone:

Allgemeines 25

1. Natriumsalz des o-Oxycarbonsäuredibromphenazons . . 27

2. Natriumsalz des Oxynaphtodibromphenazons 32

II. *Oxazinfarbstoffe*:

Allgemeines 39

1. Dimethyl-m-amidophenol) nebst ihren salzsauren (41

2. Diäthyl-m-amidophenol) Nitrosoderivaten (S. 45) (43

A. Oxazime:

Allgemeines 45

1. Dimethyldiamidonaphtophenoxazimiumchlorid . . . 47

2. Diäthyldiamidonaphtophenoxazimiumchlorid 56

3. Tetramethyldiamidophenoxazimiumjodid 61

4. Tetraäthyldiamidophenoxazimiumjodid 65

B. Oxazone:

Allgemeines 67

1. Dimethylamidophenonaphtoxazon 68

2. Diäthylamidophenonaphtoxazon 73

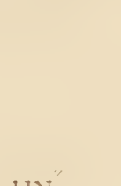
III. *Spektroskopische Untersuchungen* 76

Einleitung.

Zur Nomenklatur der Chinonimidfarbstoffe.

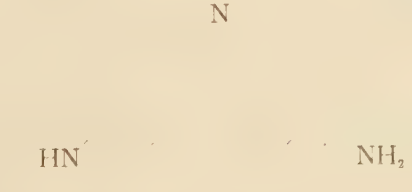
Nach dem Vorschlage von R. Nietzki[1]) werden die Para-Chinonimidfarbstoffe (im engeren Sinne) als Indamine und Indophenole unterschieden.

Die Indamine lassen sich vom p-Chinondiimid



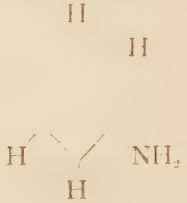
ableiten.

Als einfachster Repräsentant dieser Gruppe sei das Phenylenblau



[1]) R. Nietzki, Chemie der org. Farbstoffe.

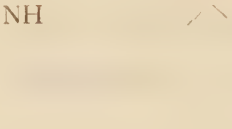
genannt, welches durch Ersatz des Wasserstoffatoms in einer Imidgruppe des p-Chinondiimids durch den Anilinrest



entsteht.

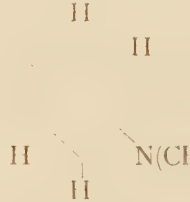
Die Indophenole lassen sich auf das

p-Chinonimid bez. 1,4-Naphtochinonimid



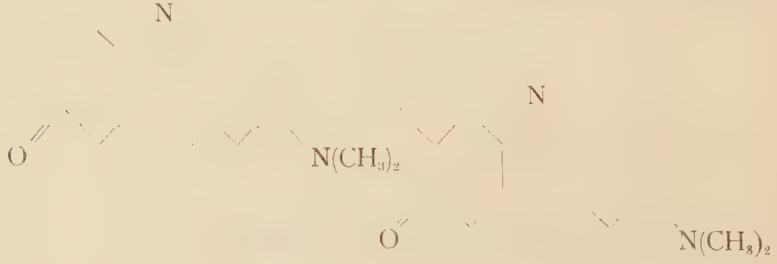
zurückführen.

Durch Ersatz des Wasserstoffatoms des Imids z. B. durch den Dimethylanilinrest



resultieren die beiden einfachsten bekannten Vertreter dieser Klasse von Farbstoffen, das

Phenolblau und das α-Naphtolblau.



Vor kurzem hat R. Nietzki[1]) einen die Nomenklatur der Oxazin- und Thiazinfarbstoffe betreffenden Vorschlag gemacht, welcher darauf hinausläuft, diejenigen Verbindungen dieser beiden Farbstoffgruppen, in denen das Chromophor aus zwei paraständigen Stickstoffatomen besteht, als Oxazime resp. Thiazime, diejenigen Glieder, in denen das Chromophor sich aus einem Stickstoffatome und einem zu ihm paraständigen Sauerstoffatome zusammensetzt, als Oxazone resp. Thiazone zu bezeichnen.

Dieser Vorschlag läfst sich unmittelbar für die Nomenklatur der Para-Chinonimidfarbstoffe (im engeren Sinne) verwerten. Die Indamine werden hiernach zu Azimen, die Indophenole zu Azonen.

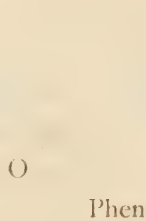
Beide lassen sich unter dem Gesamtnamen Chinazinfarbstoffe zusammenfassen. Die Chromogene, auf welche sämtliche mögliche Azime und Azone zurückzuführen sind, erhalten infolgedessen diejenigen einfachen Benennungen, welche aus nachstehendem Schema ersichtlich sind.

Chromogene

für die

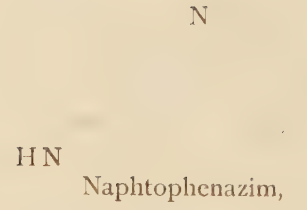
Indamine oder Azime, **Indophenole oder Azone.**

Phenazim,

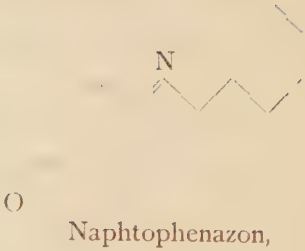


Phenazon,

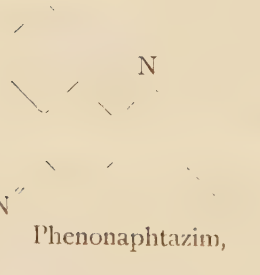
[1]) R. Nietzki, Ber. XXV, 2994.



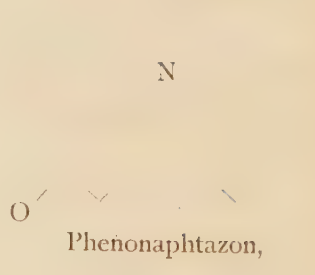
Naphtophenazim,



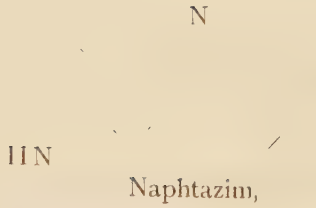
Naphtophenazon,



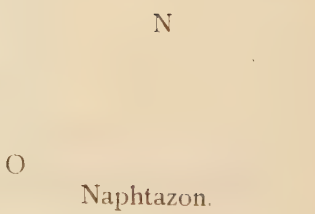
Phenonaphtazim,



Phenonaphtazon,



Naphtazim,



Naphtazon.

Nach dieser Nomenklatur würden z. B. die genannten drei Farbstoffe, das Phenylenblau, das Phenolblau und das α-Naphtolblau als Amidophenazim, Dimethylamidophenazon und Dimethylamidophenonaphtazon zu bezeichnen sein.

Man hat also nunmehr für die Chinonimidfarbstoffe (im weiteren Sinne) folgende Einteilung:

I. **Chinazinfarbstoffe.**

a. Azime.

b. Azone.

II. **Oxazinfarbstoffe.**

a. Oxazime.

b. Oxazone.

III. **Thiazinfarbstoffe.**

a. Thiazime.

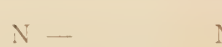
b. Thiazone.

IV. **Indulin-, Eurhodin- und Safraninfarbstoffe.**

Experimenteller Teil.

I. Chinazinfarbstoffe.

Die als Indamine und Indophenole bekannten, nach der vorgeschlagenen Nomenklatur als Azime und Azone zu bezeichnenden Chinazinfarbstoffe besitzen die Chromophore:



und

Diese Farbstoffe besitzen keine Affinität zur Tier- oder Pflanzenfaser und zeigen namentlich gegenüber Säuren meist eine grofse Unbeständigkeit, weshalb sie, mit Ausnahme des sogen. Indophenols oder α-Naphtolblaus, trotz ihrer reinen Farbtöne technisch nicht verwertbar sind.

Azone.

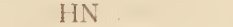
Die Azime haben ihre Repräsentanten in dem Phenylenblau,

dem Toluylenblau

und dem Dimethylphenylengrün

und sind rein basischer Natur.

Phenolartige Verbindungen dieser Farbstoffgattung, wie z. B. das dem sogen. Phenylenblau entsprechende saure Analogon,



sind bisher noch nicht erhalten worden.

In der Reihe der bislang dargestellten Azone aber finden sich sowohl basische als auch phenolartige Verbindungen vor.

Basische Azone

entstehen:

1. Durch Einwirkung von Chinonchlorimiden auf tertiäre aromatische Amine.

2. Durch Kondensation von Para-Nitrosoderivaten tertiärer aromatischer Amine mit Phenolen.

3. Durch gemeinsame Oxydation eines Para-Diamins und eines Phenols, oder eines paraamidierten Phenols und eines tertiären aromatischen Monamins bei Gegenwart von Alkalien.

Repräsentanten der basischen Azone sind: das Phenolblau[1]) (Dimethylamidophenazon), sein Trichlorsubstitutionsprodukt[2]) und das α-Naphtolblau[3]) (Dimethylamidophenonaphtazon).

Phenolartige Azone

O OH

bilden sich:

1. Durch Einwirkung von Chinonchlorimiden auf gewisse Phenole.

2. Durch gemeinsame Oxydation gleicher Moleküle eines Para-Amidophenols und eines Phenols in alkalischer oder essigsaurer Lösung.

3. Durch Einwirkung von Chinonchlorimiden auf Phenole. In diesem Falle ist im Gegensatze zu den anderen beiden Fällen die Anwendung erhöhter Temperatur geboten.

[1]) R. Möhlau, Ber. XVI, 2855. XVIII, 2914. H. Köchlin und O. N. Witt, D. R. P. 15915.

[2]) R. Schmitt und M. Andresen, J. f. pr. Ch. [2] 24. 435.

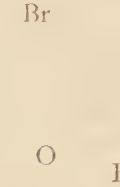
[3]) R. Möhlau, Ber. XVI, 2855; XVIII, 2916.

Repräsentanten der phenolartigen Azone sind: das Oxyphenazon[1] (Chinonphenolimid) und das Oxydibromphenazon[2]) (Dibromchinonphenolimid).

Im nachstehenden finden sich einige neue Azone beschrieben.

Vorher sei jedoch über das zur Darstellung derselben dienende Dibromchinonchlorimid folgendes mitgeteilt.

Dibromchinonchlorimid.



Als Ausgangsmaterial für das Dibromchinonchlorimid verwendete ich das p-Nitrophenol, welches sich leicht in das Dibrom-p-nitrophenol ($OH : Br : NO_2 : Br = 1 : 2 : 4 : 6$) überführen läfst.[3]) Nach den Litteraturangaben wird die Bromierung des p-Nitrophenols ohne Anwendung eines Lösungsmittels vorgenommen. Ich fand jedoch das Arbeiten in eisessigsaurer Lösung am bequemsten.

Es wurde eine eisessigsaure Lösung von einem Molekül p-Nitrophenol in eine ebenfalls eisessigsaure und gut gekühlte Lösung von zwei Molekülen Brom einfliefsen gelassen. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade ist die Reaktion sicher beendet. Das gebildete Dibrom-p-nitrophenol, welches den

[1]) R. Hirsch, Ber. XIII. 1909.

[2]) R. Möhlau, Ber. XVI. 2845.

[3]) Brunk, Z. 1867. 204.

in der Litteratur angegebenen Schmelzpunkt von 141° zeigte, wurde mit Wasser gefällt und hierauf in der Wärme mit Zinn und Salzsäure reduziert. Das beim Erkalten der heifsen, filtrierten Lösung auskristallisierende Chlorzinndoppelsalz des Dibrom-p-amidophenolchlorhydrats wurde nach bekannter Methode[1]) in das Dibromchinonchlorimid übergeführt.

Die Angabe von Friedländer und Stange[2]), dafs bei der Reduktion des Dibrom-p-nitrophenols mit Zinnchlorür und Salzsäure schon die entstehende Reaktionswärme entbromend einwirke und Produkte, deren Basen viel niedrigere Schmelzpunkte als das Dibrom-p-amidophenol zeigen, entstehen liefse, habe ich bei Anwendung von Zinn und Salzsäure nicht bestätigt gefunden, wie folgende Untersuchungen zeigen.

Es wurden aus verschiedenen Reduktionsprodukten die Basen durch Entzinnen der Chlorzinndoppelsalze mittelst Schwefelwasserstoff und Zerlegen der salzsauren Salze mittelst Natriumbicarbonat isoliert und aus Alkohol umkristallisiert. Dieselben schmolzen übereinstimmend unter vorheriger Bräunung zwischen 191,5° bis 192,5°, während der Schmelzpunkt des Dibrom-p-amidophenols zu

190°, Lellmann & Grothmann, Ber. XVII, 2731.
190°, Friedländer und Stange, Ber. XXVI, 2262.
ca. 178°, Böhmer, J. f. pr. Ch. 24, 469.

angegeben wird. Da die hier in Frage kommenden Basen sich je nach der Schnelligkeit des Erhitzens verschieden rasch zersetzen, so wurde bei meinen Untersuchungen, um möglichst genaue Resultate zu erzielen, der angewendete Schmelzpunktbestimmungsapparat von Roth auf ca. 180° vorgewärmt. Für die Reinheit des Dibrom-p-amidophenols spricht aber beson-

[1]) R. Möhlau, Ber. XVI, 2845.
[2]) Friedländer und Stange, Ber. XXVI, 2262.

ders der richtige Schmelzpunkt des aus ihm erhaltenen Chlorimids, welcher zu 78° gefunden wurde und den

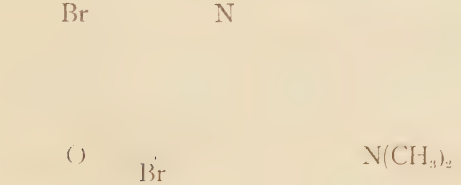
R. Möhlau [Ber. XVI, 2845.] zu 80°,

Friedländer und Stange [Ber. XXVI, 2262.] zu 78°

angegeben haben.

A. Basische Azone.

Dimethylamidodibromphenazon.



Während R. Möhlau[1]) gezeigt hat, dafs bei der Einwirkung von Chinonchlorimid auf Dimethylanilin, das auch nach anderen Methoden (Ersatz des Dimethylaminrestes durch Sauerstoff im Dimethylphenylengrün[2]), Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Phenol[3]), gemeinsame Oxydation von p-Amidodimethylanilin und Phenol[4]) herstellbare Phenolblau (Dimethylamidophenazon) entsteht, ist von R. Schmitt und M. Andresen[5]) ein Trichlorderivat desselben durch Einwirkung von Trichlorchinonchlorimid auf Dimethylanilin erhalten worden.

[1]) R. Möhlau, Ber. XVI, 2855.

[2]) R. Möhlau, Ber. XVI, 2855. XVIII, 2194.

[3]) und [4]) H. Köchlin und O. N. Witt. D. R. P. 15915.

[5]) R. Schmitt und M. Andresen, J. f. pr. Ch. [2] 24. 435.

Ein Dibromderivat des Phenolblaus bildet sich durch Wechselwirkung von Dibromchinonchlorimid und Dimethylanilin unter Austritt von Salzsäure. Die Bildungsweise dieses dibromierten Phenolblaus erhellt aus der Gleichung:

$$C_6H_2Br_2\left\langle\begin{matrix}O\\NCl\end{matrix}\right. + 2\ C_6H_5N\ (CH_3)_2 =$$

$$C_6H_2Br_2\left\langle\begin{matrix}O\\N\text{-}C_6H_4\text{-}N(CH_3)_2\end{matrix}\right. + C_6H_5\text{-}N(CH_3)_2 \cdot HCl.$$

Behufs Ausführung dieser Reaktion versetzt man eine bei 30° gesättigte, alkoholische, ein Molekül Dibromchinonchlorimid enthaltende Lösung mit zwei Molekülen Dimethylanilin. Nach eintägigem Stehen ist die ganze Masse von grün aussehenden Kristallsäulen durchsetzt, welche im durchfallenden Lichte eine rein blaue Farbe besitzen. Nach scharfem Absaugen derselben wäscht man sie nacheinander mit Äther, Alkohol und Wasser aus. Bei Anwendung obiger Konzentration erhielt ich aus 20 g Dibromchinonchlorimid und 16,5 g Dimethylanilin, 11 g Farbstoff. Dies entspricht einer Ausbeute von 42,9% der Theorie.

Analyse:

0,4866 g bei 120° getrocknete Substanz lieferten 0,7795 g Kohlensäure und 0,1470 g Wasser.

Berechnet für: $C_{14}H_{12}Br_2N_2O$			Gefunden:
C =	168 =	43,8	43,7
H =	12 =	3,1	3,4
Br =	160 =	41,7	—
N =	28 =	7,3	—
O =	16 =	4,2	—
	384 =	100,1.	

Wird der Farbstoff auf dem Platinbleche erhitzt, so zersetzt er sich, ohne zu schmelzen. Er ist unlöslich in Wasser, schwer löslich mit grünlich-blauer Farbe in kaltem Alkohol und Äther, leichter in heifsem Alkohol, Anilin, Benzol, Chloroform, Eisessig und Pyridin. Nur aus Pyridin läfst er sich umkristallisieren, und man erhält ihn in sehr gut ausgebildeten Nadeln, die sich aber rasch unter Farbenwechsel zersetzen. Verdünnte Säuren geben mit ihm eine blaue Lösung. Das hierbei entstehende Salz ist wegen seiner leichten Dissociierbarkeit durch Wasser nicht fafsbar. In konzentrierte Schwefelsäure gestreut, löst sich der Farbstoff gleichfalls mit blauer Farbe auf. Diese Lösung scheidet beim Verdünnen infolge eingetretener Zersetzung des gelösten Körpers einen gelbbraunen Niederschlag ab.

Viele Versuche, die Leukoverbindung in fafsbarer Form zu erhalten, scheiterten an ihrer leichten Oxydierbarkeit. Am einfachsten gelang die Entfärbung des Farbstoffes durch Einleiten von schwefliger Säure in eine kochende, wässrige Suspension desselben. Nach dem Filtrieren schieden sich aus dem Filtrate beim Erkalten desselben weifse, in Alkohol und Äther leicht lösliche Flocken ab, die sich aber rasch wieder zum ursprünglichen Farbstoffe oxydierten.

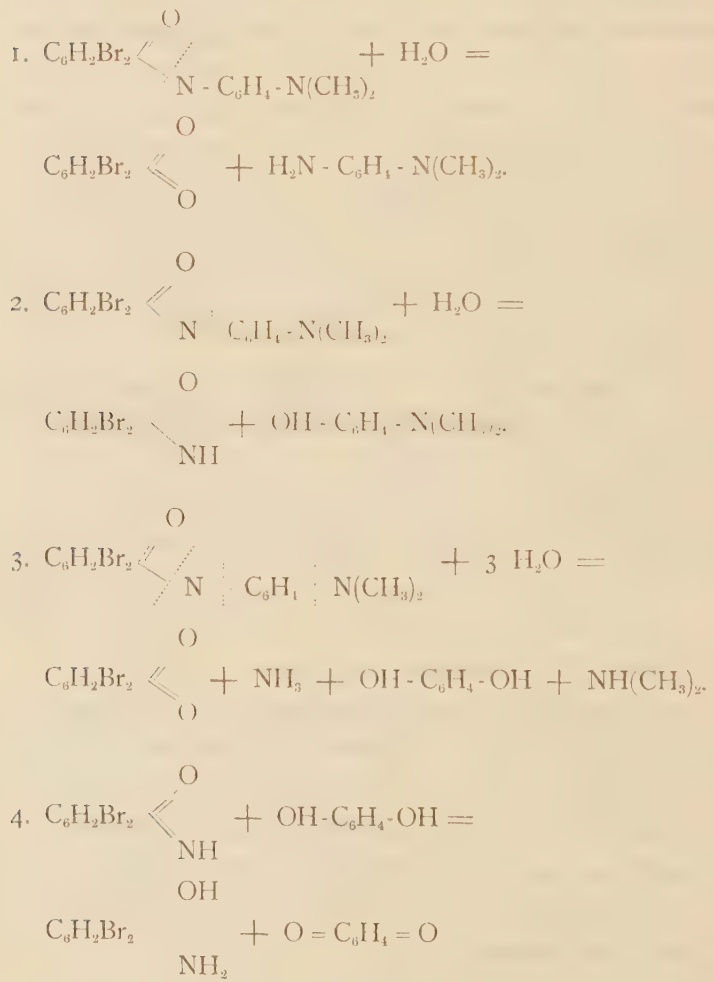
Interessante Spaltungserscheinungen lieferte das Dimethylamidodibromphenazon beim Erhitzen mit verdünnten Säuren. Man könnte erwarten, dafs es gleich dem Dimethylamidophenazon (Phenolblau), welches in p-Amidodimethylanilin und Chinon zerlegt wird[1]), p-Amidodimethylanilin und Dibromchinon liefere, statt dessen tritt die Spaltung an mehreren Stellen des Dibromphenolblau-Moleküls ein.

Das Dimethylamidodibromphenazon lieferte bei längerem Kochen mit verdünnter Salzsäure als qualitativ nachgewiesene

[1]) R. Möhlau, Ber. XVI, 2853.

Spaltungsprodukte: Ammoniak, Dimethylamin, Dibrom-p-amidophenol, Dibromchinon, Chinon (resp. Hydrochinon).

Der Theorie nach kann die Spaltung im Sinne nachstehender Gleichungen verlaufen:



Die Gleichung 1 erscheint ausgeschlossen, da es nicht gelang, das p-Amidodimethylanilin durch die Methylenblau-

Reaktion nachzuweisen. Es geben daher die anderen Gleichungen den Spaltungsverlauf wieder.

Die Ausführung gestaltete sich folgendermafsen:

4 gr Dimethylamidodibromphenazon wurden mehrere Stunden lang am Rückflufskühler mit verdünnter Salzsäure gekocht. Die anfangs blau aussehende Lösung färbte sich bald schmutzig rot, und schied dunkle, geschmolzene, im kalten Zustande amorphe, spröde Massen aus, welche nicht weiter untersucht wurden. Die Reaktionsflüssigkeit wurde durch Ausschütteln mit Äther von den in letzterem löslichen Substanzen befreit, und die saure,

wässrige Lösung

zunächst auf die Anwesenheit von p-Amidodimethylanilin untersucht. Die stets glatt verlaufende Bildung des Methylenblaus aus p-Amidodimethylanilin durch Oxydation desselben mit Eisenchloridlösung bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff blieb hier aus.

Aus diesem Grunde konnte, wie schon erwähnt, die Spaltung nicht im Sinne der Gleichung 1 verlaufen sein. Wohl aber zeigte die alkalisch gemachte und mit Phenolnatrium versetzte Lösung bei der Oxydation durch Luft oder Ferricyankalium die für die Azone charakteristische Blaufärbung. Es mufste hiernach eine Spaltung ausgedrückt durch die Gleichungen 2, 3 und 4) des Dimethylamidodibromphenazons, bei welcher Dibrom-p-amidophenol mit entstanden sein mufste, stattgefunden haben. Behufs Trennung der nach der Gleichung 3 entstandenen wasserlöslichen Spaltungsprodukte, des Chlorammoniums von dem salzsauren Dimethylamin nach der Methode von Behrend, wurde der Rest der wässrigen Lösung zur Trockne gedampft. Der Auszug dieses Trockenrückstandes mit Chloroform, dem Lösungsmittel für das salzsaure Dimethylamin, lieferte, wie wegen der enorm grofsen Hygroskopicität dieses Salzes zu

erwarten war, nach dem Verdunsten des Chloroforms keine Kristalle, sondern nur eine sirupöse Masse, in welcher durch Erwärmen mit Natronlauge das Dimethylamin am Geruch zu erkennen war. Durch Zusatz von Platinchloridlösung zu der salzsauren, wässrigen Lösung dieses Sirups erhielt ich das Platindoppelsalz des salzsauren Dimethylamins in gut kristallisierten, gelbbraunen Nadeln ausgeschieden. Der in Chloroform unlösliche Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, die Lösung durch Kochen mit Tierkohle entfärbt und zur Kristallisation eingedampft. Alsbald schieden sich die für den Salmiak so charakteristischen Kristalle von palmenzweigartiger Anordnung aus, die mit Natronlauge erwärmt, Ammoniak lieferten. Die schwach salzsaure, wässrige Lösung derselben lieferte auf Zusatz von Platinchloridlösung Kristalle, welche dem im regulären System kristallisierenden Platinsalmiak entsprachen.

Die

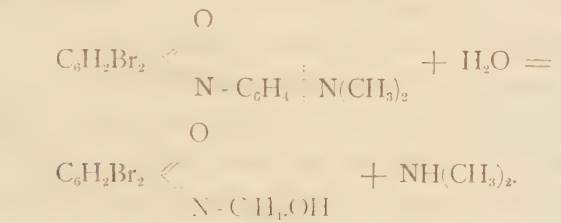
in Äther löslichen

Spaltungsprodukte des Dimethylamidodibromphenazons blieben nach dem Verdunsten des Äthers in Form von Nadeln und Blättchen, die nach Chinon rochen, zurück. Leider gelang es weder durch Umkristallisieren aus Alkohol, aus welchem prachtvoll schillernde Kristalle erhalten wurden, noch durch Sublimation, die Blättchen von den Nadeln zu trennen, und mußte aus diesem Grunde von Schmelzpunktbestimmungen Abstand genommen werden.

Das Auftreten von zwei Kristallformen ist aber gerade ein Kennzeichen für den Gang der Spaltung im Sinne der Gleichung 2, 3 und 4; denn Dibromchinon (1, 2, 4, 6) und Chinon kristallisieren und sublimieren in Säulen, Hydrochinon dagegen ist dimorph. Es kristallisiert in monoklinen Blättchen und hexagonalen Säulen, sublimiert aber einheitlich in Blättchen. Die Anwesenheit des Dibromchinons konstatierte ich durch den

Geruch und den Nachweis des Broms in den Kristallen mittelst der Kupferoxydperle. —

Analog dem Dimethylamidophenazon wurde das Dimethylamidodibromphenazon durch Erhitzen mit Natronlauge in Oxydibromphenazon und Dimethylamin gespalten, entsprechend der Gleichung:



Beim Kochen des Farbstoffes mit Natronlauge löste er sich in ihr mit blauer Farbe auf, welche jedoch sehr bald braunrot wurde. Beim Erkalten der Lösung und bei Luftzutritt stellte sich die blaue Farbe rasch wieder her, und es roch die Masse stark nach Dimethylamin. Dieser Farbenwechsel beruht auf demselben Vorgang, welcher zuerst von R. Möhlau[1]) an dem bei dieser Reaktion entstehenden Oxydibromphenazon bemerkt und erklärt worden ist. —

B. Phenolartige Azone.

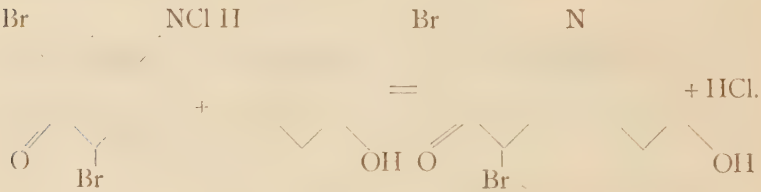
Über die erste der in der Einleitung erwähnten Darstellungsweisen von phenolartigen Azonen (Einwirkung von Chinonchlorimiden auf gewisse Phenole) berichtet zuerst R. Hirsch[2]),

[1]) R. Möhlau, Ber. XVI, 2846.

[2]) R. Hirsch, Ber. XIII, 1909.

ohne jedoch seine Ansicht über die Konstitution des durch Wechselwirkung von Chinonchlorimid und Phenol in alkalischer Lösung entstandenen, blauen Farbstoffs, des Oxyphenazons (Chinonphenolimids), wegen der grofsen Schwierigkeit, die seine Isolierung bietet, durch analytische Beweise erhärten zu können.

Erst R. Möhlau[1]) gelang es, durch Einführung elektronegativer Atome, welche bekanntermafsen die Kristallisationsfähigkeit bedeutend erhöhen, einen greifbaren Farbstoff, das Oxydibromphenazon (Dibromchinonphenolimid) zu erhalten und dessen Bildung in der Weise zu deuten, dafs bei derselben das Chloratom des Chlorimids mit dem zum Hydroxyle paraständigen Wasserstoffatome des Phenols sich zu Chlorwasserstoff vereinigt, während zugleich die aromatischen Reste durch die Vermittlung des Stickstoffatoms mit einander in Bindung treten.



Diese beiden genannten Farbstoffe, das Oxyphenazon und sein Dibromderivat, welche die einzigen bis jetzt bekannten Vertreter dieser Klasse von Farbstoffen sind, zeigen namentlich gegenüber Säuren eine grofse Unbeständigkeit. Von Interesse war daher die Frage, ob durch Einführung von Gruppen, welche im gleichen Sinne wie die Hydroxyl-Gruppe salzbildend wirken, oder durch Erhöhung des Molekulargewichts die Stabilität der dadurch erzielten Farbstoffe vergröfsert wird. Zur Beantwor-

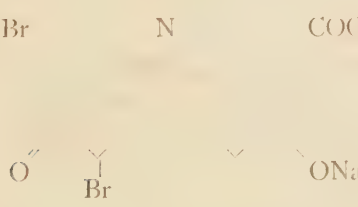
[1]) R. Möhlau, Ber. XVI, 2845.

tung derselben wurden einerseits Salicylsäure, andererseits α-Naphtol in Wechselwirkung mit Dibromchinonchlorimid gebracht.

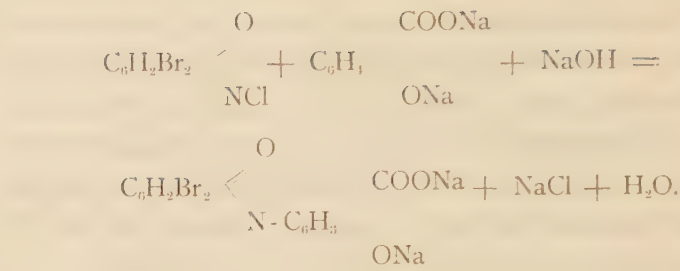
Der eine dieser so erhaltenen Farbstoffe, das Natriumsalz des o-Oxycarbonsäuredibromphenazons, unterscheidet sich im allgemeinen wenig von dem Natriumsalze des Oxydibromphenazons. Es besitzt nur eine blaustichigere Nuance und eine bedeutend gröfsere Löslichkeit in Wasser und Alkohol.

Der andere, durch Einwirkung von α-Naphtolnatrium auf Dibromchinonchlorimid entstandene Farbstoff, das Natriumsalz des Oxynaphtodibromphenazons besitzt andere Eigenschaften, als sein Analogon in der Benzolreihe, die z. B. in seiner relativ schweren Löslichkeit in Wasser und seiner Beständigkeit gegenüber Alkalien zum Ausdruck kommen. Auch besitzt es eine rotstichigere Nuance und zeigt eine weit gröfsere Unbeständigkeit gegenüber der Kohlensäure der Luft, welche seine Farbsäure in Freiheit setzt, als das Natriumsalz des Oxydibromphenazons.

1. Natriumsalz des o-Oxycarbonsäuredibromphenazons.



Die Darstellung des Natriumsalzes des o-Oxycarbonsäuredibromphenazons durch Einwirkung von Dibromchinonchlorimid auf eine alkalische Salicylsäurelösung vollzieht sich nach folgender Reaktionsgleichung:



Verfährt man nach der von R. Möhlau[1]) angegebenen Methode, welche derselbe bei der Darstellung des Oxydibromphenazons angewendet hat, so stöfst man hier auf unüberwindliche Schwierigkeiten: denn der Farbstoff ist wegen seiner enorm grofsen Löslichkeit in Wasser und Alkohol auch bei Anwendung von sehr konzentrierten Lösungen aus denselben nur durch Aussalzen abzuscheiden. Jeder Versuch aber, den ausgesalzenen Farbstoff zu reinigen, mifsglückte. Ich suchte daher nach einer Methode, den Farbstoff rein und kristallisiert zu erhalten, und erreichte dies durch Anwendung des folgenden Verfahrens, bei dem Äther das Kristallisieren des Farbstoffes veranlafst.

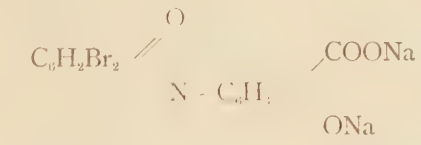
15 g Dibromchinonchlorimid wurde in 300 cc Äther gelöst und mit 135 cc (die Theorie verlangt 138 cc) einer Lösung von salicylsaurem Natron und Ätznatron, die in 100 cc Lösung 5 g Salicylsäure und 4,4 g Natriumoxydhydrat enthielt, so lange kräftig geschüttelt, bis das Warmwerden der Gefäfswandungen die plötzlich eingetretene Reaktion anzeigte. Nach deren Beendigung war die ganze Masse zu einem Brei von prachtvoll grünschillernden Nadeln erstarrt. Durch scharfes Absaugen und Decken mit wenig Wasser entfernt man das entstandene Kochsalz fast vollständig. Da die nassen Kristalle

[1]) R. Möhlau, Ber. XVI, 2845.

sich zu Klumpen ballen, ist ein sofortiges Auswaschen des absichtlich angewendeten Überschusses von Dibromchinonchlorimid und des sich etwa vorfindenden Dibromchinons mit Äther unmöglich. Man trocknet den Farbstoff daher im luftleeren Exsiccator auf Thontellern, welche die letzten Spuren von Kochsalzlösung einsaugen, und wäscht ihn so getrocknet mit Äther aus. Die Ausbeute betrug 8,6 g Farbstoff, d. s. 39,5% der Theorie.

Der auf diese Weise gewonnene Farbstoff ist in wässriger Lösung sehr empfindlich gegen die Kohlensäure der Luft, welche die Farbsäure in Freiheit setzt. Im trocknen Zustande aber kann das etwas hygroskopische Salz bis auf 140° erhitzt werden, ohne an Farbe und Gewicht eine Veränderung zu erleiden.

Die Natriumbestimmung zeigt, dafs der Farbstoff das Dinatriumsalz ist.



Analyse:

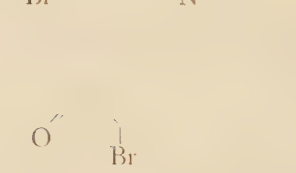
0,7887 g bei 140° getrocknete Substanz lieferten 0,2515 g Natriumsulfat.

Berechnet für: $C_{13}H_5Br_2NO_4Na_2$			Gefunden:
C	= 156	= 35,1	—
H	= 5	= 1,1	—
Br	= 160	= 36,0	
N	= 14	= 3,1	—
O	= 64	= 14,4	—
Na	= 46	= 10,3	10,3
	445	= 100,0.	

Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol mit blauer Farbe auf; es ist unlöslich in Äther. In konzentrierte Schwefelsäure gestäubt, färbt es dieselbe orangegelb. Diese Lösung wird vorübergehend beim Verdünnen mit Wasser purpurfarbig und entfärbt sich dann. Gegenüber verdünnter Natronlauge zeigt der Farbstoff ein analoges Verhalten, wie dasjenige, welches von R. Möhlau[1]) an dem Oxydibromphenazon zuerst beobachtet und erklärt wurde. Auch hier nimmt die Farbstofflösung beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge eine schwach rotbraune Farbe an, welche beim Erkalten und bei Luftzutritt dem ursprünglichen, blauen Farbtone wieder Platz macht.

Verdünnte Säuren setzen das

o - Oxycarbonsäuredibromphenazon



in Freiheit. Dasselbe ist ein braunrotes, in Wasser und Chloroform sehr schwer lösliches Pulver, welches von Aceton, Alkohol und Äther mit braunroter Farbe leicht aufgenommen wird. Leider ist es mir nicht gelungen, dasselbe kristallinisch zu erhalten, und es mufste wegen der Schwierigkeit, welche aus diesem Grunde die Reinigung bot, von einer Analyse und Schmelzpunktbestimmung abgesehen werden. Beim Erwärmen dieses Azons mit verdünnten Säuren tritt eine Spaltung seines Moleküls ein,

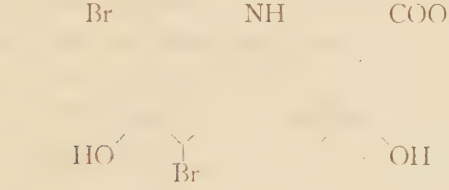
[1]) R. Möhlau, Ber. XVI, 2846.

die in derselben Weise, wie beim Oxydibromphenazon verlaufen dürfte.

Die dem Farbstoffe entsprechende Leukoverbindung, das

Leuko-o-Oxycarbonsäuredibromphenazon

(oder Dibromdioxyphenylamincarbonsäure)



erhält man aus demselben durch Reduktion mit Traubenzucker oder Zinkstaub in alkalischer Lösung und nachheriges Ansäuren entweder mit Essigsäure oder durch Einleiten von schwefliger Säure als hellgelben, amorphen Niederschlag. Bei der Reduktion mit Zinkstaub mufste die Leukoverbindung ausgeäthert werden, was wegen der sich dabei bildenden Emulsion einige Schwierigkeiten bot. Daher wurde vorgezogen, die alkalische, heifse, wässrige Lösung des Farbkörpers mit so viel Traubenzucker zu versetzen, bis die blaue Farbe eben verschwunden war, dann rasch einen starken Strom von schwefliger Säure einzuleiten, hierauf zu filtrieren und das Filtrat allmählich erkalten zu lassen. Das Leukoprodukt schied sich unter diesen Umständen am wenigsten gefärbt aus. Es konnte nur aus einer verdünnten Acetonlösung kristallisiert und zwar in Form von gut ausgebildeten Nadeln erhalten werden.

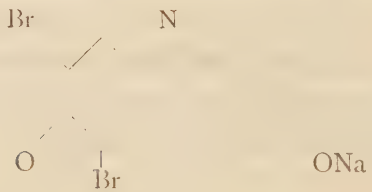
Analyse:

0,5359 g Substanz, bei 115° getrocknet, gaben 0,7605 g Kohlensäure und 0,1160 g Wasser.

Berechnet für: $C_{13}H_9Br_2NO_4$		Gefunden:
C = 156	= 38,7	38,7
H = 9	= 2,2	2,4
Br = 160	= 39,7	—
N = 14	= 3,5	—
O = 64	= 15,9	—
403	= 100,0.	

Das Leuko-o-Oxycarbonsäuredibromphenazon schmilzt bei 209° unter Zersetzung. Es ist unlöslich in Wasser und Chloroform, löslich in Äther, Alkohol, Pyridin und Aceton. Mit Natronlauge zusammengebracht, bildet sich das leicht lösliche Natriumsalz des Leuko-o-Oxycarbonsäuredibromphenazons, welches sich an der Luft rasch zu dem entsprechenden Farbstoffe oxydiert. Von Sodalösung wird es in der Form des an der Luft beständigen Mononatriumsalzes leicht aufgenommen. Auf Zugabe von Natronlauge bildet sich das Trinatriumsalz, welches, wie schon erwähnt, durch den Sauerstoff der Luft alsbald unter Blaufärbung in die Dinatriumverbindung der Farbstoffsäure umgewandelt wird.

2. Natriumsalz des Oxynaphtodibromphenazons.



Die Darstellung des Natriumsalzes des Oxynaphtodibromphenazons durch Einwirkung von Dibromchinonchlorimid auf

eine alkalische α-Naphtollösung geschah analog derjenigen des Natriumsalzes des o-Oxycarbonsäuredibromphenazons. Wegen der geringeren Löslichkeit des ersteren Farbstoffes in Wasser konnte verdünnter gearbeitet werden, als bei der Herstellung des soeben beschriebenen sauren Azons. Es haben sich die folgenden Konzentrationsverhaltnisse als praktisch erwiesen.

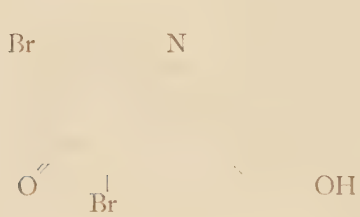
20 g Dibromchinonchlorimid in 300 ^{cc} Äther gelöst, wurden mit 400 ^{cc} einer Lösung, welche 9,6 g α-Naphtol und 5,4 g Ätznatron enthielt, geschüttelt. Die Bildung des Farbstoffes vollzog sich momentan. Behufs Reinigung der prachtvoll grünschillernden, im durchfallenden Lichte blau aussehenden Kristallnadeln, wäscht man sie nach dem Trocknen im Exsiccator mit Äther aus und kristallisiert sie aus heifsem Wasser um, dem man zweckmäfsig eine Spur Sodalösung zugesetzt hat. Zum Auswaschen verwendet man zunächst kaltes Wasser, dann zum Lösen etwa gebildeter Farbstoffsaure wenig Alkohol und Äther. Das Trocknen geschieht zweckmässig im luftleeren Exsiccator über Ätzkali. Die Ausbeute betrug 23 g Farbstoff, d. s. 80% der Theorie.

Das so gewonnene Natriumsalz des Oxynaphtodibromphenazons löst sich leicht in Wasser und Alkohol mit blauer Farbe auf, es ist unlöslich in Äther. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit schmutzig braunroter Farbe, welche beim Verdünnen in rot übergeht, aufgenommen. Ganz abweichend von den vorher besprochenen Farbstoffen ist sein Verhalten gegenüber verdünnter Natronlauge. Während die blauen Lösungen der Natriumsalze des Oxydibromphenazons und des o-Oxycarbonsäuredibromphenazons beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge eine blafsrote Farbe annehmen, beim Erkalten und bei Luftzutritt aber wieder zum ursprünglichen Farbstoffe regeneriert werden, ist das Natriumsalz des Oxynaphtodibrom-

phenazons selbst in der Siedehitze gegen Alkalien vollkommen beständig.

Mehrere Natriumbestimmungen teils im Exsiccator, teils bei 115° resp. 150° getrockneter Substanz, führten zu keinem befriedigenden Resultat. Dies hat vielleicht seinen Grund in der grofsen Hygroskopicität und Unbeständigkeit des Farbstoffes gegenüber der Kohlensäure der Luft; denn schon durch letztere wird die Farbstoffsäure, das

Oxynaphtodibromphenazon



in Freiheit gesetzt. —

In schönen, braunroten Kristallnadeln erhält man diese Verbindung, wenn man eine verdünnte, heifse, wässrige Lösung des Farbstoffes mit ein paar Tropfen Essigsäure versetzt und den hierbei entstandenen kristallinischen Niederschlag aus absolutem Alkohol umkrystallisiert.

Analysen:

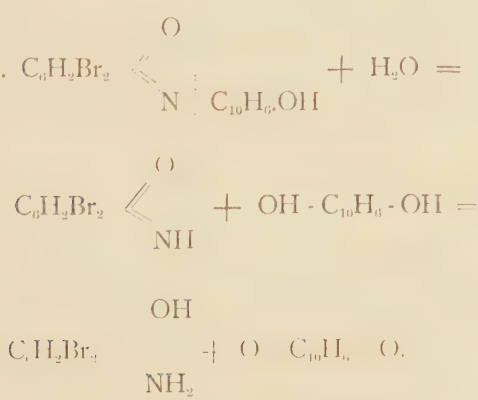
I. 0,6745 g im Exsiccator getrocknete Substanz lieferten 1,1701 g Kohlensäure und 0,1487 g Wasser.

II. 0,4234 g Substanz gaben 0,7351 g Kohlensäure und 0,0951 g Wasser.

Berechnet für:			Gefunden:	
$C_{16}H_9Br_2NO_2$			I.	II.
C =	192 =	47,2	47,3	47,3
H =	9 =	2,2	2,5	2,3
Br =	160 =	39,3	—	—
N =	14 =	3,4	—	—
O =	32 =	7,9	—	—
	407 =	100,0.		

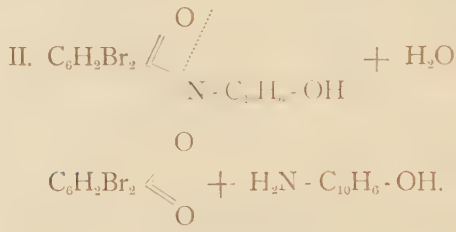
Der Körper zersetzt sich bei ca. 201°, ohne zu schmelzen. Er ist unlöslich in Wasser; löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton mit gelbroter Farbe.

Beim Erwärmen des Oxynaphtodibromphenazons mit verdünnten Mineralsäuren spaltet es sich in zweierlei Weise. Erstens ähnlich seinem Analogon in der Benzolreihe, dem Oxydibromphenazon[1]), intermediär in Dibromchinonimid und Hydrochinon, welches in Chinon übergehend, das Dibromchinonimid zu Dibrom-p-amidophenol reduziert, gemäfs der Gleichung:



[1]) R. Möhlau, Ber. XIV, 2848.

Eine zweite Spaltung erleidet es an der doppelten Kettung des Stickstoffatoms mit einem Kohlenstoffatome des Benzolkerns und zerfällt dadurch in Dibromchinon und 1,4-Amidonaphtol. Diesen Vorgang drückt folgende Gleichung aus:



$$\text{II.}\quad C_6H_2Br_2 \begin{cases} O \\ N\text{-}C_{10}H_6\text{-}OH \end{cases} + H_2O =$$

$$C_6H_2Br_2 \begin{cases} O \\ O \end{cases} + H_2N\text{-}C_{10}H_6\text{-}OH.$$

Eine mehrfache Spaltung ähnlich derjenigen, welche das besprochene basische Azon, das Dimethylamidodibromphenazon, beim Erwärmen mit Säuren erleidet, kann hier nicht stattgefunden haben, da unter den Reaktionsprodukten Ammoniak nicht nachzuweisen war.

Die Zerlegung des Farbstoffes wurde mit verdünnter Salzsäure vorgenommen. Beim Kochen desselben mit genannter Säure schied sich zunächst die Farbstoffsäure in braunroten Kristallen aus. Alsbald färbte sich die Lösung gelb, und es bildete sich gleichzeitig ein blauvioletter Niederschlag, der nicht näher untersucht wurde. Die Lösung wurde noch heiſs filtriert und nach dem Erkalten mit Äther durchgeschüttelt.

Der

ätherische Auszug

lieſs nach dem Verdunsten des Lösungsmittels gelbbraune, stark nach Chinon riechende Kristallnadeln zurück, in denen auch nach dem Auswaschen mit Wasser mit Hülfe der Kupferoxydperle Brom nachweisbar war, wodurch die Anwesenheit des Dibromchinons und damit zugleich der Gang der Spaltung im Sinne der Gleichung II an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Wegen der geringen Ausbeute an diesen Kristallen, die sicherlich durch das leichte Verharzen des Dibromchinons beim Kochen mit Säuren bedingt ist, mufste von einer Reinigung dieses atherlöslichen Rückstandes behufs genauer analytischer Untersuchungen abgesehen werden.

Besser als der Nachweis des Dibromchinons durch die Flammenreaktion und den Geruch gelang es mir, die

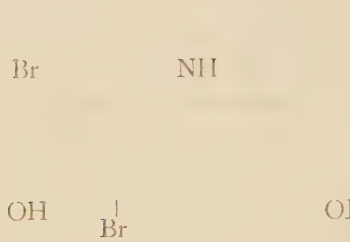
wasserlöslichen Spaltungsprodukte

als mit Dibrom-p-amidophenol und 1,4-Amidonaphtol identisch durch folgende Reaktionen zu kennzeichnen. — In guter Ausbeute kristallisierten aus der vom Äther befreiten, wässrigen Lösung, nach Einengen derselben, Substanzen in Form von Blättchen und Nadeln aus. Dieselben gaben in alkalischer Phenollösung beim Oxydieren mit Ferricyankalium die für die Azone charakteristische Blaufärbung, welche in diesem Falle die Anwesenheit des in Blättchen kristallisierenden salzsauren Salzes des Dibrom-p-amidophenols (vergl. Gleichung I) bekundet; denn 1,4-Amidonaphtol (vergl. Gleichung II) giebt keine derartige Reaktion. Trennt man nun die wasserlöslichen Spaltungsprodukte durch Umkristallisieren aus absolutem Alkohol, aus dem seidenglänzende, weifse Nadeln[1]) erhalten wurden, und oxydiert man diese Kristalle in der Kälte durch Zusatz von Eisenchloridlösung, so scheiden sich alsbald Nadeln aus, die durch eine Schmelzpunktbestimmung (gef. 123,5°[2]) und wegen ihres Chinon-Geruches für 1,4-Naphtochinon gehalten werden mufsten. Dies ist ein weiteres Kriterium für den Gang der Spaltung im Sinne der Gleichung II.

[1]) Salzs. 1,4-Amidonaphtol krist. in weifsen Nadeln.

[2]) 1,4-Naphtochinon schmilzt bei 124°.

Das Leuko-Oxynaphtodibromphenazon (oder Dibromoxyphenyloxynaphtylamin)



erhält man am rationellsten nach folgender Methode:

Man löst den Farbstoff in verdünntem, heifsem Alkohol auf, fügt ein paar Tropfen einer Traubenzuckerlösung und soviel Natronlauge hinzu, bis beim erneuten Erwärmen die blaue Farbe in ein schmutziges Braun umgeschlagen ist. Da sich das Natriumsalz der entstandenen Leukoverbindung an der Luft rasch wieder oxydiert, so zerlegt man es durch Einleiten von schwefliger Säure in seine kochende Lösung. Zum Zwecke der Isolierung des Leuko-Oxynaphtodibromphenazons wurde mit heifsem Wasser soweit verdünnt, bis eine Trübung eintrat, die von den zuerst ausfallenden braun aussehenden Verunreinigungen herrührte. Nach raschem Filtrieren schied sich beim langsamen Erkalten des Filtrats die Leukoverbindung in prachtvoll glänzenden, weifsen Blättchen resp. Nadeln aus.

Dieselben sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Sie zersetzen sich bei ca. 152°, ohne vorher zu schmelzen. In trockner Luft ist die Verbindung beständig, sie verträgt sogar ein mehrstündiges Erhitzen auf 110°, ohne dabei ihr Gewicht und Aussehen zu verändern.

Analyse:

0,6394 g Substanz, bei 110° getrocknet, gaben 1,1020 g Kohlensäure und 0,1640 g Wasser.

Berechnet für: $C_{16}H_{11}Br_2NO_2$			Gefunden:
C =	192 =	46,9	47,0
H =	11 =	2,7	2,9
Br =	160 =	39,1	—
N =	14 =	3,4	—
O =	32 =	7,8	—
	409 =	99,9.	

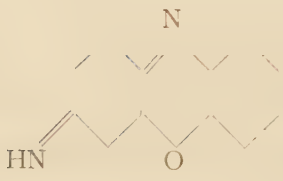
Mit β-Naphtol lieferte das Dibromchinonchlorimid keinen Farbstoff. Diese Erscheinung ist jedenfalls auf das Fehlen eines Wasserstoffatoms in Parastellung zur Hydroxylgruppe im Molekül des β-Naphtols zurückzuführen.

II. Oxazinfarbstoffe.

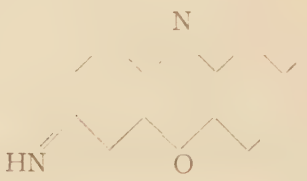
Die Konstitution der Oxazinfarbstoffe ist durch die Untersuchungen R. Nietzki's und dessen Mitarbeitern aufgeklärt worden. Aus denselben geht hervor, dafs diese Farbkörper als Chinazinfarbstoffe zu betrachten sind, in deren Molekül ein neueingetretenes Sauerstoffatom zusammen mit einem Stickstoffatome und je zwei in benachbarter Stellung zu einander befindlichen Kohlenstoffatomen zweier Benzolkerne einen neuen sechsgliedrigen Ring bilden.

Betrachtet man die diesen farbigen Verbindungen zu Grunde liegenden Chromogene, so ergiebt sich die Thatsache, dafs die Oxazinfarbstoffe in zwei Gruppen zerfallen, welche zu einander in dem Verhältnisse von Azimen (Indaminen) zu Azonen (Indophenolen) stehen.

Die Glieder der den Azimen entsprechenden Gruppe, für welche nach einander die Namen Oxyindamine[1], Chinoxazine[2] und Oxazime[3], in Vorschlag gebracht worden sind, lassen sich bei Adoptierung letzterer Nomenklatur auf die Chromogene:

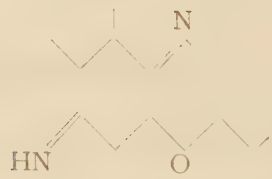


Phenoxazim,



Naphtophenoxazim,

Phenonaphtoxazim und



Naphtoxazim

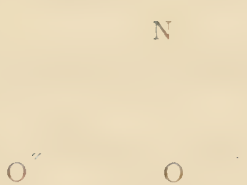
zurückführen.

Die Glieder der zweiten Gruppe, welche in ihrer Zusammensetzung den Azonen entsprechen, und für welche die Namen Oxyindophenole[1], Chinoxazone[2], und Oxazone[3] vorgeschlagen worden sind, derivieren von den Chromogenen:

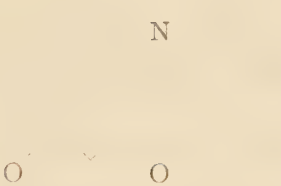
[1]) R. Nietzki, org. Chemie, I. Aufl.
[2]) R. Möhlau, Ber. XXV, 1055.
[3]) R. Nietzki, Ber. XXV, 2994.

Phenoxazon,

Naphtophenoxazon,



Phenonaphtoxazon und



Naphtoxazon.

Von beiden Gruppen sind basische und phenolartige Repräsentanten dargestellt worden.

Im folgenden finden sich einige neue Glieder dieser Farbstoffklassen beschrieben. Bevor ich jedoch zu deren Kennzeichnung übergehe, sei über die Ausgangsmaterialien, das Dimethyl- und Diäthyl-m-amidophenol, sowie deren Nitrosoprodukte noch einiges mitgeteilt.

1. Dimethyl-m-amidophenol.

Das Dimethyl-m-amidophenol, welches von der Badischen Anilin- & Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. in Form von

dunkel gefarbten, kristallinischen Stucken bezogen wurde, wird nach den Angaben des D. R. P. No. 44792 durch Verschmelzen von Dimethyl-m-amidobenzolsulfosäure mit Ätznatron dargestellt. Das technische Produkt ist keineswegs rein und kann auch durch nochmaliges Destillieren im Kohlensäurestrome oder besser im luftverdünnten Raume nicht chemisch rein erhalten werden. Es nimmt zuweilen schon während der Destillation eine rötliche, nach einiger Zeit dunkel werdende Färbung an, während die chemisch reine Base sich gegen den Einfluſs von Atmosphärilien vollständig beständig zeigt.

Reines, weiſses, kristallisiertes Dimethyl-m-amidophenol kann man aus dem technischen Produkte sehr einfach durch fraktionierte Fällung des in Wasser gelösten salzsauren Salzes mittelst einer (Ätznatron freien) Sodalösung erhalten. Diese Fällung nimmt man am besten bei erhöhter Temperatur vor. Die dunkel gefarbten Verunreinigungen scheiden sich zuerst und zwar vollkommen in geschmolzenem Zustande aus. Um gröſsere Verluste an Dimethyl-m-amidophenol, bedingt durch die stärkere Löslichkeit desselben im heiſsen Wasser, zu vermeiden, kühlt man zweckmässig die von den Verunreinigungen befreite Lösung auf gewöhnliche Temperatur ab und fällt durch weiteren Zusatz von Sodalösung die Base in Form von weiſsen, glänzenden Blättchen beinahe vollständig aus. Durch Waschen mit kaltem Wasser lassen sich die anhaftenden, leicht löslichen anorganischen Natriumsalze fast vollkommen entfernen. Zur Gewinnung von analysenreinem Material wurde das so gereinigte und getrocknete Dimethyl-m-amidophenol in wenig Benzol gelöst und aus dieser Lösung durch Zusatz von Ligroïn kristallinisch ausgeschieden. Die erhaltenen Kristallblättchen wurden hierauf im luftleeren Exsiccator mittelst Paraffin und konzentrierter Schwefelsäure von anhaftendem Benzol resp. Ligroïn befreit und getrocknet.

Analysen:

I. 0,3475 g Substanz lieferten 0,8937 g Kohlensäure und 0,2547 g Wasser.

II. 0,5714 g Substanz gaben 54 cc Stickstoff bei 22 ° und 757,5 mm Druck.

Berechnet für: $C_8H_{11}NO$		Gefunden:
C = 96 =	70,1	70,1
H = 11 =	8,0	8,1
N = 14 =	10,2	10,7
O = 16 =	11,7	—
137 =	100,0.	

Das Dimethyl-m-amidophenol, welches bei 83 ° schmilzt und bei 268 ° (B = 758 mm) siedet, ist sehr leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther, Pyridin, Aceton und Chloroform. Aus heifsem Ligroïn oder Schwefelkohlenstoff kristallisiert es beim Erkalten resp. Verdunsten des Lösungsmittels in gut ausgebildeten, farblosen Blättchen aus. Kaltes Wasser löst es nur in geringem Mafse auf, leichter ist es in heifsem Wasser löslich. Mit verdünnten Mineralsäuren und Alkalien liefert es sehr leicht lösliche Salze.

2. Diäthyl-m-amidophenol.

Zur Reinigung dieser Base, welche ebenfalls in Form von dunkel gefärbten, kristallinischen Stücken von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. bezogen worden war, und deren Darstellung auch nach den Angaben des D. R. P. No. 44792 vorgenommen wird, wurde dasselbe Verfahren, wie bei dem dimethylierten Körper in Anwendung gebracht, da auch hier durch Destillation kein chemisch reines Produkt zu erzielen war.

Aus Ligroïn umkristallisiert, bildet das Diäthyl-m-amidophenol weifse, durchsichtige, rhombische Tafeln, welche bei 72° schmelzen. Der Siedepunkt der Base liegt bei einem Barometerstande von 755 mm bei 277°.

Analysen:

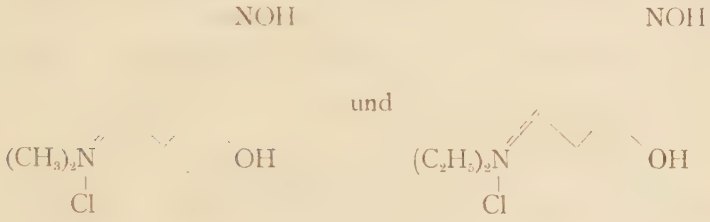
I. 0,3533 g Substanz gaben 0,9433 g Kohlensäure und 0,2939 g Wasser.

II. 0,4740 g Substanz lieferten 38,4 cc Stickstoff bei 24° und 755 mm Druck.

Berechnet für: $C_{10}H_{15}NO$			Gefunden:
C	= 120 =	72,7	72,8
H	= 15 =	9,1	9,2
N	= 14 =	8,5	9,0
O	= 16 =	9,7	—
	165 =	100,0.	

Die Löslichkeitsverhältnisse dieser Base sind ziemlich die gleichen, wie diejenigen des Dimethyl-m-amidophenols. Ebenso zeigen diese beiden Basen keinen Unterschied in ihrem Verhalten gegenüber Mineralsäuren und Alkalien.

3. Salzsaures Nitroso-dimethyl- und -diäthyl-m-amidophenol.



Die Art der Darstellung des zu vorliegenden Untersuchungen nötigen Nitroso-dimethyl- und -diäthyl-m-amidophenols findet sich im D. R. P. No. 45268 der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. beschrieben.

Diese Nitrosoprodukte wurden nach diesen Angaben resp. nach der von R. Möhlau[1]) gegebenen speziellen Vorschrift dargestellt und aus salzsaurehaltigem Wasser umkristallisiert. Wie die Untersuchungen von R. Möhlau zeigen, ist eine Reinigung der Ausgangsmaterialien unnötig, und man erhält aus dem technisch reinen dialkylierten Amidophenolen Nitrosoprodukte, die nach einmaligem Umkristallisieren chemisch rein sind.

A. Oxazime.

Über die Entstehungsweisen der Glieder dieser Farbstoffgruppen ist folgendes bekannt.

Sie bilden sich:

[1]) R. Möhlau, Ber. XXV, 1059/60.

1. Durch Einwirkung von Para-Nitroso-Verbindungen tertiärer aromatischer Amine oder von Chinondichlordiimiden auf gewisse Phenole (wie β-Naphtol, 2,7-Dioxynaphtalin und Dimethyl-m-amidokresol und Phenolcarbonsäuren wie Dioxybenzoësäure, Gallussäure und deren Derivate), welche im cyklischen Kohlenstoffkerne orthoständig zu einer Hydroxyl-Gruppe ein Wasserstoffatom enthalten.

2. Durch Wechselwirkung von Para-Nitroso-m-oxyderivaten tertiärer aromatischer Amine mit aromatischen Aminen, wie α-Naphtylamin und dessen durch Substitution von Wasserstoff der Amidgruppe durch aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffreste gebildeten Abkömmlingen.

Zu den bis jetzt bekannten Oxazimfarbstoffen zählen:

Das Meldolblau[1], das Muscarin und sein Anilinderivat[2], das Capriblau[3], das Azurin[4], das Prune[5], das Gallocyanin[6], das Gallaminblau[7], der Gallanilindigo[8], die Cyanamine[9], das Nilblau[10], das phenylierte Nilblau[11] und das Nilblau 2 B[12].

Im folgenden werden einige Untersuchungen über das Nilblau mitgeteilt und einige neue Oxazimfarbstoffe beschrieben

[1]) Meldola, Ber. XII, 2066. XIV, 532. Nietzki & Otto, Ber. XXI, 1744.

[2]) Nietzki & Bossi, Ber. XXV, 3002.

[3]) Leonhard & Co., D. R. P. No. 50612.

[4]) Bad. Anilin- & Sodafabrik, D. R. P. No. 57938.

[5]) Nietzki & Otto, Ber. XXI, 1742.

[6]) do. do. Ber. XXI, 1740.

[7]) Geygy & Co., D. R. P. No. 48996.

[8]) Durand, Huguenin & Co., Engl. Pat. No. 538. Cazeneuve, Comptes rendus, 1893, 884.

[9]) Cassella & Co., D. R. P. No. 54648. Witt, Ber. XXIII, 2249. Nietzki & Bossi, Ber. XXV, 3002, 3004.

[10]) Bad. Anilin- & Sodafabrik, D. R. P. No. 45268.

[11]) Nietzki & Bossi, Ber. XXV, 2998, 3000.

[12]) Bad. Anilin- & Sodafabrik, D. R. P. No. 60922.

werden, von denen einer dem Methylenblau entspricht, sich aber von letzterem dadurch unterscheidet, dafs in ihm ein Sauerstoffatom an Stelle des im Methylenblau enthaltenen Schwefelatoms in Gemeinschaft mit einem Stickstoffatome die Kettung der beiden Benzolkerne übernimmt.

Einwirkung von salzsaurem Nitroso-dimethyl- und -diäthyl-m-amidophenol auf α-Naphtylamin.

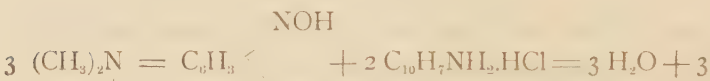
Als Nilblau wird von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. ein im Jahre 1888 von Th. Reissig zuerst dargestellter, blauer Farbstoff in den Handel gebracht, der sich wegen seiner schönen, in's Grüne spielenden Nuance grofser Beliebtheit erfreut.

Seine Herstellungsweise findet sich im D. R. P. No. 45268 beschrieben. Er kommt als Sulfat in den Handel, welches gegenüber dem Chlorid den Vorzug der gröfseren Löslichkeit in Wasser besitzt.

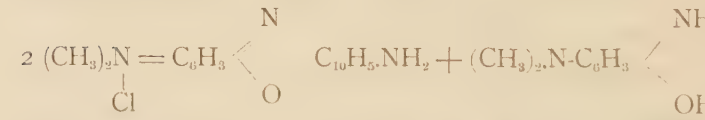
1. Dimethyldiamidonaphtophenoxazimium-chlorid.

Zum Zwecke der Darstellung obiger Verbindung, die ich der Kürze wegen „Methylnilblau“ nennen will, zum Unterschiede von dem Diäthyldiamidonaphtophenoxazimiumchlorid, welches entsprechend als „Äthylnilblau“ bezeichnet werden möge, wurde in eine siedende 10 — 15%ige Lösung von 10 g salzsaurem α-Naphtylamin in Eisessig, der mit 20% Wasser verdünnt worden war, allmählich 17 g salzsaures Nitrosodimethyl-m-amidophenol eingetragen.

Der hierbei zur Oxydation nötige Sauerstoff wird, wie aus der Gleichung:



$$3\ (CH_3)_2N\cdot Cl = C_6H_3(NOH)(OH) + 2\ C_{10}H_7NH_2.HCl = 3\ H_2O + 3\ HCl$$



$$2\ (CH_3)_2N\cdot Cl = C_6H_3(N{=}O) \quad C_{10}H_5.NH_2 + (CH_3)_2N\text{-}C_6H_3(NH_2)(OH)$$

ersichtlich, von dem nicht zur Kondensation gelangenden Teile der Nitrosoverbindung geliefert, welche selbst zu der entsprechenden Amidoverbindung reduziert wird.

Die Einwirkung der beiden obengenannten Verbindungen aufeinander war so stürmisch, daſs die ganze Masse zum Aufwallen kam. Oft schon während des Zusatzes von salzsaurem Nitrosodimethyl-m-amidophenol, meist aber während des darauffolgenden ca. halbstündigen Kochens schied sich der Farbstoff in guter Ausbeute aus der essigsauren Lösung in prachtvoll grün glänzenden Spieſsen aus, welche im durchfallenden Lichte in rein blauer Farbe erschienen. Dieselben wurden abfiltriert und mit salzsäurehaltigem Wasser gut ausgewaschen.

Zur Herstellung von analysenreinem Material wurde der Farbstoff einmal aus heifsem Wasser umkristallisiert (vergl. Analyse I und II), ein anderes Mal aus einer filtrierten, heifsen, wässrigen Lösung durch Zusatz von ein paar Tropfen verdünnter Salzsäure in Form kleiner, im auffallenden Lichte grün, im durchfallenden Lichte violett aussehender Nadeln gefällt (vergl. Analyse III und IV). Der auskristallisierte Farbstoff wurde mit Wasser, der ausgefällte mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Beide wurden hierauf im evakuierten Exsiccator über Ätzkali resp. bei 150° getrocknet und wegen ihrer schweren Verbrennbarkeit mit einem Gemisch von Kupferoxyd und Bleichromat verbrannt.

Analysen:

I. 0,2343 g Substanz, im Exsiccator getrocknet, lieferten 0,5739 g Kohlensäure und 0,1161 g Wasser.

II. 0,3114 g Substanz, bei 150° getrocknet, lieferten 0,7618 g Kohlensäure und 0,1530 g Wasser.

III. 0,3238 g Substanz, im Exsiccator getrocknet, gaben 0,7834 g Kohlensäure und 0,1580 g Wasser.

IV. 0,3017 g Substanz, im Exsiccator getrocknet, gaben 0,7302 g Kohlensäure und 0,1437 g Wasser.

Berechnet für:			Gefunden:				
$C_{18}H_{16}N_3OCl$			I.	II.	III.	VI.	im Mittel
C = 216	=	66,4	66,8,	66,7,	66,0	66,0	66,4
H = 16	=	4,9	5,5,	5,5,	5,4,	5,3,	5,4
N = 42	=	12,9	—	—	—	—	—
O = 16	=	4,9	—	—	—	—	—
Cl = 35,5	=	10,9	—	—	—	—	—
325,5	=	100,0.					

Der Farbstoff wird von Wasser, Alkohol und Pyridin mit blauer Farbe aufgenommen. Verdünnte Säuren ändern die Nuance seiner Lösung selbst in der Wärme nicht. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit orangeroter Farbe auf, welche beim Verdünnen mit Wasser durch grün in blau übergeht, entsprechend verschiedenen, möglichen, schwefelsauren Salzen dieser dreisäurigen Base, von denen jedoch nur das einfachsaure Salz isolierbar zu sein scheint. Durch verdünnte Alkalien wird die

Methylnilblaubase

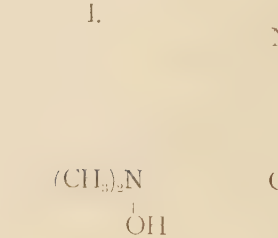
in Freiheit gesetzt. Es gelang mir, die Existenz einer wasserhaltigen und einer wasserfreien Verbindung zu konstatieren.

Für die wasserfreie Base ist nur die eine Strukturformel:

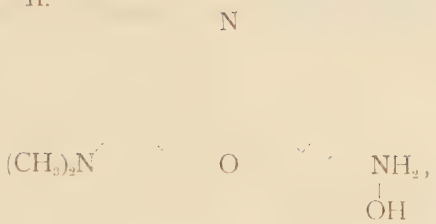
möglich.

Bei der wasserhaltigen Base dagegen ist die Anlagerung des Wassermoleküls in dreierlei Weise denkbar:

I.



II.



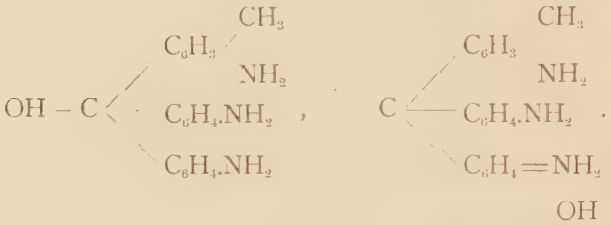
III.

Aus dem Umstande, dafs die wasserhaltige Base sehr leicht in die um ein Molekül Wasser ärmere überführbar ist, glaube ich, falls das Wassermolekül nicht als Kristallwasser vorhanden sein sollte, was wohl kaum anzunehmen ist, die Formel II für erstere als die wahrscheinlichere hinstellen zu sollen, da bei Annahme der Formel I aufserdem ein Wechsel der chromophoren Beziehungen anzunehmen sein würde, wozu jedoch kein Grund vorliegt.

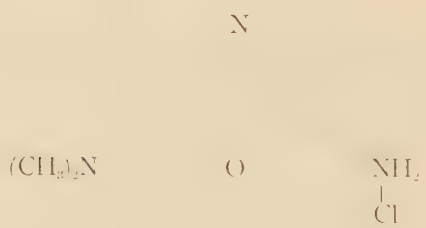
Die Wahrscheinlichkeit dieser Annahme wird durch die Untersuchungen von G. von Georgiewics[1]) erhöht, welcher die Existenz zweier isomerer Rosanilinbasen nachgewiesen hat. Nach ihm ist die farblose Verbindung ein Carbinol und besitzt nur die farbige Verbindung eine chromophore Beziehung zwi

[1]) G. v. Georgiewics, Mitteilungen des technolog. Gewerbemuseums in Wien 1894, 216.

schen einem Stickstoffatome und dem die Benzolkerne verkettenden Kohlenstoffatome, entsprechend den Formeln:



Nach dem soeben Gesagten ist die Zusammensetzung des salzsauren Salzes der Methylnilblaubase entsprechend der Strukturformel:



nicht undenkbar.

Zur Gewinnung der Methylnilblaubase suspendierte ich das Methylnilblau in absolutem Alkohol und versetzte diese Suspension mit soviel Natronlauge, bis die blaue Farbe in rot umgeschlagen war. Die ganze Masse erstarrte hierbei zu einem Brei von rotbraunen Nadeln, welche durch Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst wurden. Die prachtvoll orangebraun fluoreszierende, im durchfallenden Lichte bläulichrote Lösung wurde heifs filtriert, worauf das Filtrat beim Erkalten wieder zu einem dicken Kristallbrei gestand, der rasch abfiltriert und mit kaltem, ab-

solutem Alkohol ausgewaschen wurde. Ein Teil der so erhaltenen Base wurde nach viertägigem Stehen im luftleeren Exsiccator verbrannt.

Analyse:

0,2815 g Substanz gaben 0,7509 g Kohlensäure und 0,1467 g Wasser, entsprechend 72,8% Kohlenstoff und 5,8% Wasserstoff.

Die Substanz nahm während ihres Stehens im luftleeren Exsiccator stetig an Gewicht ab und wurde erst nach ca. 70 Tagen gewichtskonstant. Am zweiten Tage betrug ihr Gewicht 0,2916 g. Unter der Annahme, dafs der Gewichtsverlust während des ersten Tages in der Hauptsache durch mechanisch anhaftende Flüssigkeit bedingt ist und unter Berücksichtigung des Wasserverlustes während der übrigen drei Tage (0,2916 g Substanz verloren 0,0101 g Wasser), stellt sich das Ergebnis der Analyse folgendermafsen:

Analyse:

0,2916 g Substanz gaben 0,7509 g Kohlensäure und 0,1568 g Wasser.

Berechnet für: $C_{18}H_{17}N_3O_2$			Gefunden:
C =	216 =	70,4	70,2
H =	17 =	5,5	6,0
N =	42 =	13,7	—
O =	32 =	10,4	—
	307 =	100,0.	

Ein anderer Teil der nach obiger Methode erhaltenen Base wurde direkt bei 120° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Die Substanz überzog sich während dieser Zeit mit einer sehr

dunnen, grunschillernden, schwach blaulich gefärbten Schicht, welche hochstwahrscheinlich von spurenweise gebildetem kohlensaurem Salze herrührte.

Analyse:

0,2212 g Substanz lieferten 0,6055 g Kohlensäure und 0,1081 g Wasser.

Berechnet für: $C_{18}H_{15}N_3O$			Gefunden:
C =	216 =	74,7	74,7
H =	15 =	5,2	5,4
N =	42 =	14,5	—
O =	16 =	5,5	—
	289 =	100,0.	

Es repräsentiert also die lufttrockne Methylniblaubase ein wasserhaltiges, die über 100° getrocknete ein wasserfreies Produkt. Die wasserhaltige Base geht beim Verweilen im Exsiccator stetig in die wasserfreie über.

Beide Basen zeigen beim Erhitzen, gegenüber Säuren und verschiedenen Lösungsmitteln ein gleiches Verhalten. Auf dem Platinblech erwärmt, liefern sie eine grüne Schmelze und verkoken alsbald. Von der Bestimmung des Schmelzpunktes mufste abgesehen werden, da, im Röhrchen langsam erhitzt, vor dem Schmelzen Zersetzung eintritt. Durch verdunnte Säuren werden die Basen in ihr blaugefärbtes, einsäuriges Salz übergeführt. Ihre Neigung, Salze zu bilden, ist so grofs, dafs schon die Kohlensäure der Luft bei längerer Einwirkung salzbildend wirkt. — Das Aussehen der in verschiedenen Lösungsmitteln gelösten Basen ist im folgenden wiedergegeben:

Lösungsmittel:	Farbe der Lösungen im durchfallenden Lichte:	und auffallenden Lichte:
Alkohol	orangerot,	ziegelrote Fluoreszenz,
Äther	orangegelb,	gelbe Fluoreszenz,
Chloroform	orangegelb,	gelbe Fluoreszenz,
Aceton	orangegelb,	orangegelbe Fluoreszenz,
Benzol	gelb,	olivenfarb. Fluoreszenz,
Pyridin	orangerot,	ziegelrote Fluoreszenz.

Vom Wasser werden die Basen nicht gelöst.

Durch Reduktion des Methylnilblaus mit Zink und Salzsäure erhält man das Chlorzinkdoppelsalz seiner Leukoverbindung, des

Dimethyldiamidonaphtophenoxazins

in Form von weifsen, einen Stich ins Grüne besitzenden Nadeln. Dieselben sind sehr leicht in Wasser löslich. Durch vorsichtigen Zusatz von Kochsalzlösung kann man sie fast vollständig und kristallinisch aus ihrer wässrigen Lösung ausscheiden. Von einer gewichtsanalytischen Bestimmung mufste wegen ihrer grofsen Unbeständigkeit abgesehen werden. Sie oxydierten sich schon während des Trocknens, welches im luftverdünnten

Raume auf Thontellern im Exsiccator vorgenommen wurde, unter Grün- bez. Blaufärbung zum Farbstoffe.

2. Diäthyldiamidonaphtophenoxazimiumchlorid.

Diese Verbindung, welche ich der Kürze halber „Äthylnilblau" nennen will, wurde in analoger Weise wie das Methylnilblau, durch allmähliches Eintragen von 15 g Nitrosodiäthyl-m-amidophenol in eine siedende Lösung von 10 g salzsaurem α-Naphtylamin in Eisessig, der mit 25% Wasser verdünnt worden war, dargestellt. Die Reaktion ging sehr lebhaft vor sich, und gewöhnlich schon während des Eintragens der Nitrosoverbindung schied sich der Farbstoff in prachtvoll grunglanzenden, im durchfallenden Lichte blau aussehenden Nadeln in guter Ausbeute aus. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde der entstandene Kristallbrei noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwarmt, hierauf abfiltriert und der Farbstoff gut mit Wasser ausgewaschen. Da derselbe wegen seiner im kalten sowie warmen Wasser geringen Loslichkeit beim Erkalten seiner heifs gesattigten, wassrigen Losung nicht auskristallisierte, wurde er durch Zusatz einiger Tropfen verdunnter Salzsaure in Form von winzigen Nadeln ausgeschieden.

Nach dem Auswaschen derselben mit salzsäurehaltigem Wasser (vergl. Analyse I und II) oder mit destilliertem Wasser (vergl. Analyse III und IV, welches durch die aufserst feine Beschaffenheit des kristallinischen Niederschlags sehr erschwert wurde, gelangten sie zum Trocknen im evakuierten Exsiccator über Ätzkali und dann zur Elementaranalyse, welche wegen der schweren Verbrennbarkeit der Substanz mit einem Gemisch von Kupferoxyd und Bleichromat vorgenommen werden mufste. Die erhaltenen analytischen Resultate gleichen in so fern den bei der Verbrennnng des Methylnilblaus gefundenen, als sie beide gleichartige Abweichungen von den theoretischen Werten, bedingt durch Anwendung von salzsaurehaltigem oder von destilliertem Wasser beim Ausfällen resp. Umkristallisieren und Auswaschen der Substanz, zeigen.

Analysen:

I. 0,2601 g Substanz lieferten 0,6429 g Kohlensäure und 0,1455 g Wasser.

II. 0,2596 g Substanz lieferten 0,6388 g Kohlensäure.

III. 0,3139 g Substanz lieferten 0,7887 g Kohlensäure und 0,1750 g Wasser.

IV. 0,2842 g Substanz lieferten 0,7131 g Kohlensäure und 0,1570 g Wasser.

Berechnet für:			Gefunden:				
$C_{20}H_{20}N_3OCl$			I.	II.	III.	IV.	im Mittel
C = 240	=	67,9	67,4,	67,1,	68,5,	68,4,	67,9
H = 20	=	5,7	6,2,	—,	6,2,	6,1,	6,2
N = 42	=	11,9	—	—	—	—	—
O = 16	=	4,6					
Cl = 35,5	=	10,0	—	—	—	—	
353,5	=	100,1.					

Das salzsaure Salz der Äthylnilblaubase ist wenig in kaltem, besser in heifsem Wasser, gut in Alkohol und Pyridin mit blauer Farbe loslich. Die Lösungen zeigen eine grünstichigere Nuance, als die entsprechenden Lösungen des Methylnilblaus. Em dem letzteren analoges Verhalten zeigt das Äthylnilblau gegenüber verdünnten und konzentrierten Säuren. Durch verdünnte Alkalien wird die

Äthylnilblaubase

in Freiheit gesetzt. Geschieht die Fallung derselben bei gewöhnlicher Temperatur in wässriger Lösung, so erhält man im durchfallenden Lichte rotviolett aussehende Flocken, welche das Licht mit rotbrauner Farbe reflektieren, ausgeschieden. Aus einer heifsen, wässrigen Losung des Äthylnilblaus dagegen scheiden sich auf Zusatz von verdünnter Natronlauge Öltropfchen aus, welche das gleiche Farbenspiel wie die Flocken geben. Beim Erkalten der Masse gruppieren sich diese Öltröpfchen zweigartig und schiefsen schliefslich zu vielfach verästelten, zum teil geschmolzenen, im durchfallenden Lichte braun, im auffallenden grun aussehenden Kristallnadeln zusammen.

Zwecks Isolierung der Base wurde eine kalte, wässrige Lösung des Farbstoffes bis zum eingetretenen Farbenwechsel mit verdünnter Natronlauge versetzt und bis 30° erwärmt, wodurch sich die anfangs ausgeschiedenen Flocken in kristallinische, durch teilweises Zusammenschmelzen kompakt erscheinende, grunschillernde Gebilde umwandelten, welche abfiltriert und nach dem Pulvern mit heifsem Wasser ausgewaschen wurden. Hierauf wurden dieselben in heifsem Alkohol gelöst, aus dessen heifsgesättigter Lösung sie sich jedoch beim Erkalten nicht abschieden. Man erhält aber die Base aus der siedenden, alkoholischen Lösung in gut kristallisierten Nadeln,

welche das Licht grün reflektieren und mit hellbrauner Farbe durchlassen, durch Zusatz von so viel kochendem Wasser, bis plötzlich eine Ausscheidung von Nadeln beginnt, welche die Lösung in einen dicken Kristallbrei verwandeln. Die auf diese Weise ausgeschiedene Base wurde von der blauroten Lösung abfiltriert, mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und im luftleeren Exsiccator getrocknet.

Die Analysen I — IV geben die Zusammensetzung der Base während ihres zwei- bis achttägigen Stehens im evakuierten Exsiccator wieder. Die gefundenen Werte nähern sich wie ersichtlich den für die wasserfreie Base berechneten, und ist anzunehmen, da die Substanz bei weiterem Stehen im luftleeren Exsiccator stetig, wenn auch wenig, an Gewicht abnahm, dafs analog den Verhältnissen bei der Methylnilblaubase, eine wasserhaltige Äthylnilblaubase existiert, welche aber äufserst unbeständig ist und unter Wasserverlust in die wasserfreie übergeht.

Analysen:

I. 0,2702 g Substanz lieferten 0,7442 g Kohlensäure und 0,1535 g Wasser.

II. 0,1826 g Substanz lieferten 0,5040 g Kohlensäure und 0,1046 g Wasser.

III. 0,3310 g Substanz lieferten 0,9147 g Kohlensäure und 0,1816 g Wasser.

IV. 0,2367 g Substanz lieferten 0,6544 g Kohlensäure und 0,1359 g Wasser.

	Berechnet für:				Gefunden:			
	$C_{20}H_{19}N_3O$		$C_{20}H_{21}N_3O_2$		I.	II.	III.	IV.
C =	240 =	75,7	240 =	71,6	75,1,	75,3,	75,4,	75,4,
H =	19 =	6,0	21 =	6,3	6,3,	6,4,	6,1,	6,4,
N =	42 =	13,3	42 =	12,5	—	—	—	—
O =	16 =	5,1	32 =	9,6	—	—	—	—
	317 =	100,1	335 =	100,0				

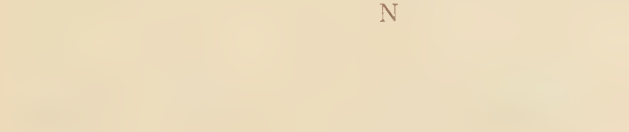
Die Äthylnilblaubase zeigt gegenüber Säuren und beim Erhitzen das gleiche Verhalten wie die Methylnilblaubase. Das Aussehen ihrer Lösungen in nachstehenden Lösungsmitteln, von welchen sie leicht aufgenommen wird, ist aus folgendem ersichtlich:

Lösungsmittel:	Farbe der Lösungen im durchfallenden	und auffallenden Lichte:
Alkohol	blaurot,	ziegelrote Fluoreszenz,
Äther	gelbrot,	gelbbraune Fluoreszenz,
Chloroform	blaurot,	ziegelrote Fluoreszenz,
Aceton	blaurot,	ziegelrote Fluoreszenz,
Benzol	gelbrot,	olivenfarb. Fluoreszenz,
Pyridin	blaurot,	orangerote Fluoreszenz.

Von Wasser wird die Base nicht gelöst.

Durch Reduktion des Äthylnilblaus mit Zink und Salzsäure erhält man das Chlorzinkdoppelsalz seiner Leukoverbindung in Form von weissen, leicht in Wasser löslichen Nadeln, welche sich aber, analog dem Chlorzinkdoppelsalze des Leukomethylnilblaus, so rasch unter Grün- bez. Blaufärbung oxydierten, dass von gewichtsanalytischen Bestimmungen abgesehen werden mufste.

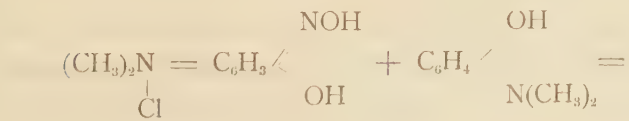
3. Tetramethyldiamidophenoxazimium-jodid.

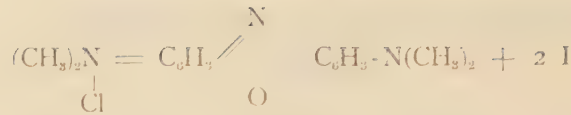


Das Tetramethyldiamidophenoxazimiumjodid, welches wegen seiner nahen Beziehungen zum Methylenblau, als dessen sauerstoffhaltiges Analogon es zu betrachten ist, besonderes Interesse beansprucht, muss zufolge theoretischer Erwägungen durch Kondensation von gleichen Molekülen salzsaurem Nitrosodimethyl-m-amidophenol und Dimethyl-m-amidophenol entstehen.

In dieser Richtung unternommene Versuche bestätigten denn auch vollständig die gehegten Erwartungen. Allerdings hat dieser Körper vorläufig nur theoretisches Interesse, da man bei seiner Herstellung mit grofsen Schwierigkeiten zu kämpfen hat, insbesondere die Ausbeute sehr gering ist. Aus letzterem Grunde mufste ich leider vorläufig von einer umfassenden Untersuchung dieses Farbstoffes absehen und mich in dieser Abhandlung mit der Feststellung seiner Zusammensetzung und einiger allgemeiner Reaktionen begnügen.

Zur Herstellung des Tetramethyldiamidophenoxazimiumchlorids wurden entsprechend dem durch die Gleichung:





gegebenen Verhältnisse, in eine siedende Lösung von 13,7 g Dimethyl-m-amidophenol in 150 g Eisessig, allmählich 20,2 g salzsaures Nitrosodimethyl-m-amidophenol eingetragen. Die Einwirkung beider Substanzen auf einander war sehr stürmisch. Die eisessigsaure Lösung färbte sich zunächst grün und dann blau. Das Erhitzen der Lösung am Rückflufskühler wurde solange fortgesetzt, bis sich die Nuance derselben nicht mehr änderte. Alsdann wurde die blaue Lösung mit der 20—25-fachen Menge Wasser und bis zur neutralen Reaktion mit Sodalösung versetzt. Hierdurch schieden sich alle Verunreinigungen, die bei weitem den gröfsten Teil der Reaktionsprodukte ausmachen, leider bis jetzt nicht kristallisiert erhalten werden konnten, und deren Konstitution noch nicht aufgeklärt worden ist, als blauer, flockiger Niederschlag ab. Ein Überschufs von Soda wurde zweckmäfsig vermieden, da letztere beim Kochen der Lösung eine Veränderung der Nuance derselben herbeiführte, welche durch das Freiwerden der Farbbase bedingt zu sein scheint. Zum Zwecke des besseren Filtrierens der Lösung und der möglichst vollkommenen Abscheidung der Verunreinigungen war ein Erwärmen der Masse geboten. Hierdurch ballte sich der blaue, flockige Niederschlag zu teilweise geschmolzenen Klumpen zusammen, die beim Erkalten spröde wurden, alsdann leicht zerkleinert und gut mit Wasser ausgewaschen werden konnten.

Da der Löslichkeitsgrad des Tetramethyldiamidophenoxazimiumchlorids in Wasser sehr grofs ist, führte ich dasselbe in das in Wasser schwerer lösliche jodwasserstoffsaure Salz über.

Zu diesem Zwecke wurde zu der blauen Lösung gerade so viel Salzsäure hinzugefügt, als notwendig war, um die zur Überführung des salzsauren Salzes in das jodwasserstoffsaure Salz nötige Menge Jodwasserstoffsäure aus Jodkalium frei zu machen.

Es ist äusserst schwer, genau die Quantität der jedes Mal nötigen Salzsäure zu ermitteln. Dieselbe konnte nur durch Probieren im Reagenzglas gefunden werden. Diese Schwierigkeit, die genannten Bedingungen streng einzuhalten, war jedoch auch nicht zu umgehen, da einerseits bei zu geringem Zusatze von Salzsäure und nachherigem Versetzen der Lösung mit Jodkalium keine Ausscheidung erfolgte, andererseits durch einen Überschufs von Salzsäure die blaue Nuance beim Zusatz von Jodkalium in grünlich-grau umschlug.

War in der soeben besprochenen Weise die Menge der Salzsäure fixiert worden, so wurde die Lösung bis zum Kochen erhitzt und im Überschufs mit einer siedenden, konzentrierten, wässrigen Jodkaliumlösung versetzt. Nach ganz kurzer Zeit schieden sich blaue Nadeln aus, die einen grünen Oberflächenglanz besafsen und deren Quantität sich beim Erkalten der Lösung stark vermehrte. Dieselben wurden gut mit Wasser und Alkohol gewaschen und aus heifsem Wasser umkristallisiert.

Das lufttrockne Salz erhält ein Molekül Kristallwasser.

Analysen:

I. 0,2615 g Substanz lieferten 0,4449 g Kohlensäure und 0,1233 g Wasser.

II. 0,2427 g Substanz lieferten 22,2 ^{cc} Stickstoff bei 19^{0} und 754 ^{mm} Druck.

Berechnet für: $C_{16}H_{18}N_3OJ + H_2O$			Gefunden: I.	II.
C =	192	= 46,5	46,4	—
H =	20	= 4,9	5,2	—
N =	42	= 10,2	—	10,4
O =	32	= 7,8	—	—
J =	126,5	= 30,7	—	—
	412,5	= 100,1.		

Das im luftleeren Exsiccator getrocknete Salz ist wasserfrei.

Analyse:

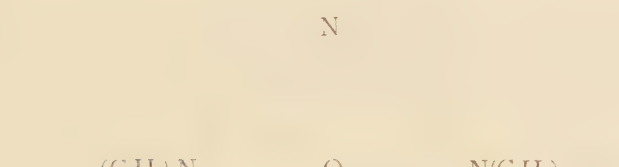
0,2546 g Substanz gaben 0,4554 g Kohlensäure und 0,1196 g Wasser.

Berechnet für: $C_{16}H_{18}N_3OJ$.			Gefunden:
C =	192	= 48,7	48,8
H =	18	= 4,6	5,2
N =	42	= 10,6	—
O =	16	= 4,1	—
J =	126,5	= 32,1	—
	394,5	100,1.	

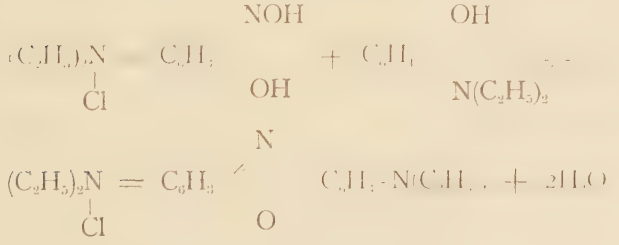
Das Tetramethyldiamidophenoxazimiumjodid ist in Wasser, Aceton und Chloroform mit blauer Farbe und starker, braunroter Fluoreszenz löslich. Gegenüber kalten, verdünnten Säuren ist es beständig. Mit konzentrierter Schwefelsäure giebt es eine rotbraune Lösung, die beim Verdünnen blau erscheint. Ammoniak und Natronlauge verändern die blaue Farbe der kalten, wässrigen Lösung nicht. Bei längerem Kochen dieser Lösungen scheidet sich ein blauer Niederschlag, höchstwahrscheinlich von der freigewordenen Base herrührend, aus, und

zugleich erscheint die Nuance der Lösungen graublau. Aus der kalten, ammoniakalischen Lösung läfst sich durch Äther ein in ihm mit gelber Farbe und gelber Fluoreszenz löslicher Körper ausziehen. Durch Reduktion in alkalischer sowie saurer Lösung wird der Farbstoff in seine Leukoverbindung übergeführt.

4. Tetraäthyldiamidophenoxazimiumjodid.



Auf ganz analoge Weise, wie man die entsprechende methylierte Verbindung erhält, wurde das Tetraäthyldiamidophenoxazimiumchlorid gewonnen. Es wurde nur das Mengenverhältnis der Reagentien gemäss der Gleichung:



variiert, so dass 23 g salzsaures Nitrosodiäthyl-m-amidophenol mit 16,5 g Diäthyl-m-amidophenol, welche in 100 g Eisessig gelöst worden waren, in Wechselwirkung traten.

Auch bei dieser Reaktion bildete sich in der Hauptsache ein in Wasser unlösliches, blaues Nebenprodukt, welches in gleicher Weise, wie das beim methylierten Farbstoffe entstehende, durch Sodalösung abgeschieden wurde. Wegen der grofsen Löslichkeit des salzsauren Salzes der Farbstoffbase in Wasser, wurde es auch in diesem Falle in das schwerer lösliche jodwasserstoffsaure Salz übergeführt, wobei sich dieselbe Vorsicht und die Erfüllung der gleichen Bedingungen nötig machten.

Aus Alkohol umkristallisiert, bildet das jodwasserstoffsaure Salz blaue, einen lebhaft grünen Oberflächenglanz zeigende Nadeln, welche im luftleeren Exsiccator getrocknet wurden.

Analysen:

I. 0,2833 g Substanz lieferten 0,5501 g Kohlensäure und 0,1511 g Wasser.

II. 0,2827 g Substanz lieferten 0,5520 g Kohlensäure und 0,1551 g Wasser.

III. 0,4030 g Substanz lieferten 33,4 ^{cc} Stickstoff bei 16° und 756 ^{mm} Druck.

Berechnet für:			Gefunden:		
$C_{20}H_{26}N_3OJ$			I.	II.	III.
C = 240	=	53,3	53,0	53,2	—
H = 26	=	5,8	5,9	6,1	—
N = 42	=	9,3	—	—	9,6
O = 16	=	3,6	—	—	—
J = 126,5	=	28,0	—	—	—
450,5		100,0.			

Das Tetraäthyldiamidophenoxazimiumjodid zeigt gegenüber den gewöhnlichen Lösungsmitteln ähnliche Lösungsverhältnisse, Farben- resp. Fluoreszenzerscheinungen wie das Tetramethylprodukt. Seine wässrige Lösung hat eine grünstichigere Nuance, als die des letzteren. Aus seiner ammoniakalischen, blauen, wässrigen Lösung zieht Äther eine in ihm mit gelber Farbe und gelbbrauner Fluoreszenz lösliche Verbindung aus. In seinem Verhalten gegenüber Säuren, Alkalien und Reduktionsmitteln unterscheidet es sich nicht von seinem methylierten Analogon.

B. Oxazone.

Die Glieder dieser Farbstoffgruppe entstehen nach folgenden Methoden:

1. Durch Erhitzen von Para-Nitrosophenolen oder Chinonchlorimiden resp. Chinondichlordiimiden mit Meta-Dioxybenzolen oder Meta-Oxyanilinen in konzentrierter, schwefelsaurer resp. alkoholischer Lösung.

2. Durch Erhitzen von Para-Nitroso-meta-Dioxybenzolen mit Mono- und Dioxybenzolen in konzentrierter, schwefelsaurer Lösung.

3. Durch gemeinsame Oxydation von

a. Para-Amidophenolen mit Meta-Dioxyphenolen

b. Para-Amido-meta-Dioxybenzolen mit Phenolen

in konzentrierter, schwefelsaurer Lösung.

4. Durch Oxydation gleicher Moleküle von Para-Amido-meta-oxydialkylanilin in schwach alkalischer Lösung unter Austritt von Dialkylamin.

Farbige Repräsentanten dieser Gruppe sind:

Das Resorufin[1]), das Resorufamin[2]), das Orcirufin[3]), das Orcirufamin[4]), das Gallocyananilid[5]), das Dimethylamidophenoxazon[6]) (Dimethylamidochinoxazon) und das asym. Dimethyl- resp. Diäthyldiamidophenoxazon[7]) (asym. Dimethyl- resp. Diäthyldiamidochinoxazon).

Im folgenden finden sich einige neue Glieder der Oxazonreihe beschrieben.

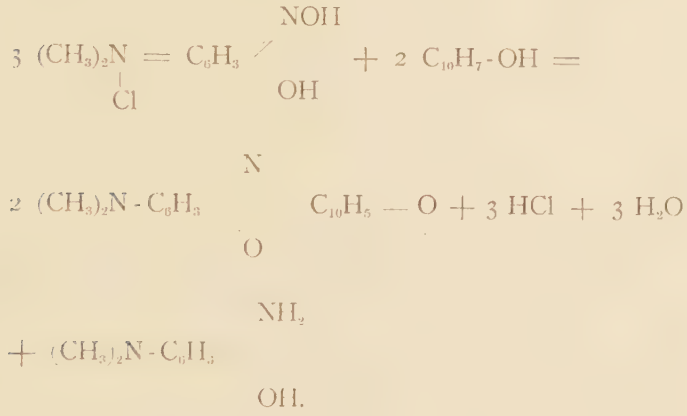
1. Dimethylamidophenonaphtoxazon.

Von dem Wunsche geleitet, ein dem α-Naphtolblau (Dimethylamidophenonaphtazon) entsprechendes Glied der Oxazonreihe kennen zu lernen, wurde Nitrosodimethyl-m-amidophenol mit α-Naphtol in Wechselwirkung gebracht. Das Resultat entsprach den gehegten Erwartungen.

---

[1]) Nietzki, Dietze & Mäkler, Ber. XXII, 3020.
[2]) Nietzki & Mäkler, Ber. XXIII, 723.
[3]) Nietzki & Mäkler, Ber. XXIII, 720.
[4]) Nietzki & Mäkler, Ber. XXIII, 724.
[5]) Nietzki & Bossi, Ber. XXV, 2995.
[6]) R. Möhlau, Ber. XXV, 1064.
[7]) R. Möhlau, Ber. XXV, 1053, 1061, 1066.

Die Verbindung bildet sich entsprechend der bei der Nilblaudarstellung aufgestellten Gleichung:



Bei der Ausführung obiger Reaktion, bei welcher in eine siedende Lösung von 20 g α-Naphtol in 200 g Eisessig allmählich 40 g salzsaures Nitrosodimethyl-m-amidophenol eingetragen wurden, färbte sich die Lösung rein blau. Sie wurde noch einige Zeit lang im Kochen erhalten und gestand beim Erkalten zu einem Kristallbrei, aus welchem nach dem Verdünnen, Abfiltrieren und Auswaschen mit Wasser durch Anrühren mit Ammoniakwasser die Farbbase in einer Ausbeute von 90 bis 95% der Theorie in Freiheit gesetzt wurde.

Diese Base kristallisiert aus heifsem Pyridin in langen, säulenförmigen Kristallen, welche einen prachtvollen, grünen Oberflächenglanz besitzen und das Licht mit bräunlichroter Farbe durchlassen.

Analysen:

I. 0,3110 g bei 125° getrocknete Substanz gaben 0,8496 g Kohlensäure und 0,1420 g Wasser.

II. 0,4258 g dieser Substanz lieferten 36,1 cc Stickstoff bei 15° und 754 mm Druck.

Berechnet für: $C_{18}H_{14}N_2O_2$			Gefunden:
C	= 216 =	74,5	74,5
H	= 14 =	4,8	5,1
N	= 28 =	9,7	9,9
O	= 32 =	11,0	—
	290 =	100,0.	

Das Dimethylamidophenonaphtoxazon schmilzt bei 244°. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform, Aceton, heifsem Alkohol und Pyridin mit kirschroter Farbe und zinnoberroter Fluoreszenz. In geringer Menge wird es von Ligroïn, Benzol, Äther und Schwefelkohlenstoff aufgenommen. In Ligroïn und Benzol löst es sich mit gelbroter Farbe und grüner Fluoreszenz auf, in Äther und Schwefelkohlenstoff ist es mit roter Farbe und gelber Fluoreszenz löslich.

Mit verdünnten Mineralsäuren bildet diese zweisäurige Base blaue mit Wasser dissozierende Salze. Es gelang mir unter Anwendung von gasförmiger Salzsäure und eines wasserfreien Lösungsmittels, nämlich Chloroforms, das einfach salzsaure Salz des Dimethylamidophenonaphtoxazons zu isolieren. Dieses Salz schied sich beim Einleiten von trockner, gasförmiger Salzsäure in eine Lösung der Base in Chloroform in einheitlich kristallisierten, blauen Nadeln vollständig aus. Dieselben wurden mit Chloroform ausgewaschen und im evakuierten Exsiccator über Ätzkali bis zum konstanten Gewichte, welches nach ca. 2 Monaten erreicht wurde, getrocknet.

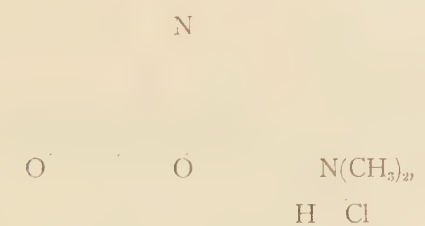
Analyse:

0,3384 g Substanz lieferten 0,8225 g Kohlensäure und 0,1496 g Wasser.

Berechnet für: $C_{18}H_{15}N_2O_2Cl$.			Gefunden:
C =	216	66,2	66,2
H =	15	4,6	4,9
N =	28	8,6	—
O =	32	9,7	—
Cl =	35,5	10,9	—
	326,5	100,0.	

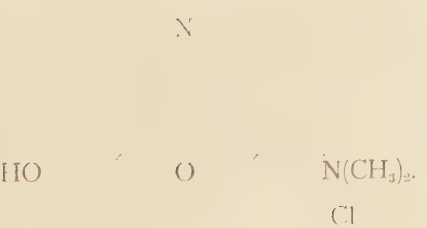
Die Theorie deutet für die Zusammensetzung dieses Salzes drei Möglichkeiten an, welche sich in nachstehenden Formeln wiederspiegeln:

I.



II.

III.



infolge der großen Dissoziationsfähigkeit des vorliegenden Salzes durch Wasser erscheinen nur die Formeln I und II diskutierbar, nach welchen die Base als ein Oxazon zu betrachten ist.

Ein zweisäuriges Salz des Dimethylamidophenonaphtoxazons gelang mir nicht zu isolieren. Man erhält ein solches in Lösung, durch Anreiben der Base mit konzentrierter Schwefelsäure. Beim Verdünnen der so erhaltenen braunroten Lösung mit Wasser ging die Farbe derselben durch grün in blau über. Zugleich schied sich das einsaurige schwefelsaure Salz in blauen Flocken ab, die einen grünen Oberflächenschimmer zeigten. Auf weiteren Zusatz von Wasser nahmen die Flocken, infolge Dissoziation dieses Salzes, eine rotviolette Farbe an.

Die Leukoverbindung dieses Körpers, das Oxydimethylamidophenonaphtophenoxazin, habe ich nicht isolieren können, da dasselbe sich außerordentlich leicht oxydierte.

Beachtenswert sind die Unterschiede, welche das Dimethylamidophenonaphtazon ‚α-Naphtolblau' und das ihm in der Reihe der Oxazonfarbstoffe entsprechende Dimethylamidophenonaphtoxazon zeigen. Durch den Eintritt eines Sauerstoffatoms in das Molekül des α-Naphtolblaus tritt nicht allein ein Farbenwechsel ein, sondern es ändert sich auch der gesamte Charakter dieser Verbindung. Während das krystallisierte α-Naphtolblau dunkelblau aussieht und einen messinggelben Oberflächenglanz zeigt, läßt das Dimethylamidophenonaphtoxazon das Licht mit braunroter Farbe durch und reflektiert nur die grünen Strahlen. Die Lösungen des α-Naphtolblaus sehen blau aus, diejenigen seines entsprechenden Oxazons sind je nach dem angewendeten Lösungsmittel sehr verschieden gefärbt. Das α-Naphtolblau wird durch verdünnte Mineralsäuren, mit denen es zunächst farblose Salze bildet, leicht gespalten, während das Dimethylamidophenonaphtoxazon mit

ihnen zwar gegen Wasser sehr empfindliche, in trockner Luft aber vollkommen beständige, blau gefärbte Salze liefert.

2. Diäthylamidophenonaphtoxazon.

Das Diäthylamidophenonaphtoxazon wurde auf ganz analoge Weise, wie das entsprechende dimethylierte Produkt, in einer Ausbeute von 40%*) durch allmähliches Eintragen von 40 g salzsaurem Nitrosodiäthyl-m-amidophenol in 200 cc einer siedenden Lösung von 18 g α-Naphtol in Eisessig, erhalten. Die Reaktion verlief scheinbar nicht so glatt wie bei der Darstellung des Dimethylamidophenonaphtoxazons, denn die Lösung erschien zunächst grün und nahm erst bei längerer Einwirkung der beiden Reagentien auf einander in der Siedehitze eine blaue Farbe an. Nach dem Abfiltrieren des Kristallbreies und Auswaschen des Farbstoffes mit Wasser wurde die Farbstoffbase mittelst Ammoniakwasser in Freiheit gesetzt. Dieselbe lieferte aus heifsem Pyridin umkristallisiert, im durchfallenden Lichte braunrot aussehende Säulen, die im reflek-

*) Anmerkung. Es fand nur der beim Erkalten der Lösung auskristallisierte, nicht der noch im Eisessig gelöst gebliebene Farbstoff Verwendung, was die geringe Ausbeute erklärlich erscheinen läfst.

tierten Lichte eine grüne Farbe zeigten. Dieselben schmolzen bei 205°.

Analysen:

I. 0,3243 g bei 125° getrocknete Substanz lieferten 0,8965 g Kohlensäure und 0,1661 g Wasser.

II. 0,4916 g dieser Substanz gaben 38,6 cc Stickstoff bei 16,5° und 749,5 mm Druck.

Berechnet für: $C_{20}H_{18}N_2O_2$			Gefunden:
C	240	75,5	75,4
H	18	5,7	5,7
N	28	8,8	9,0
O	32	10,1	—
	318	100,1.	

Die Löslichkeitsverhältnisse des Diäthylamidophenonaphtoxazons in verschiedenen Flüssigkeiten und die dabei auftretenden Farbenerscheinungen sind dieselben wie bei dem entsprechenden dimethylierten Oxazon. Hinsichtlich des Verhaltens gegenüber Mineralsäuren ist zu bemerken, dafs die Base sich sowohl in konzentrierter Schwefelsäure als auch in konzentrierter Salzsäure mit rotbrauner resp. gelbbrauner Farbe löst. Beim Verdünnen dieser Lösungen mit Wasser erhält man aus der schwefelsauren Lösung schön blau gefärbte, einen grünen Oberflächenglanz besitzende Saulen auskristallisiert, während die salzsaure Lösung einen blauen, flockigen Niederschlag ausscheidet, welcher im reflektierten Lichte ebenfalls, wenn auch nur schwach, grün erscheint. Diese Aus-

scheidungen sind stets von rotvioletten Nadeln resp. Flocken begleitet, welche von der Dissoziation der Salze herrühren, weswegen letztere auf diese Weise nicht zu isolieren sind. Die braunen Lösungen enthalten die doppeltsauren Salze, die blauen Niederschläge dagegen bestehen aus den einfachsauren Salzen des Diäthylamidophenonaphtoxazons. Das letztere ist wegen der leichten Dissoziierbarkeit seiner Salze durch Wasser analog der dimethylierten Verbindung als ein Oxazon aufzufassen.

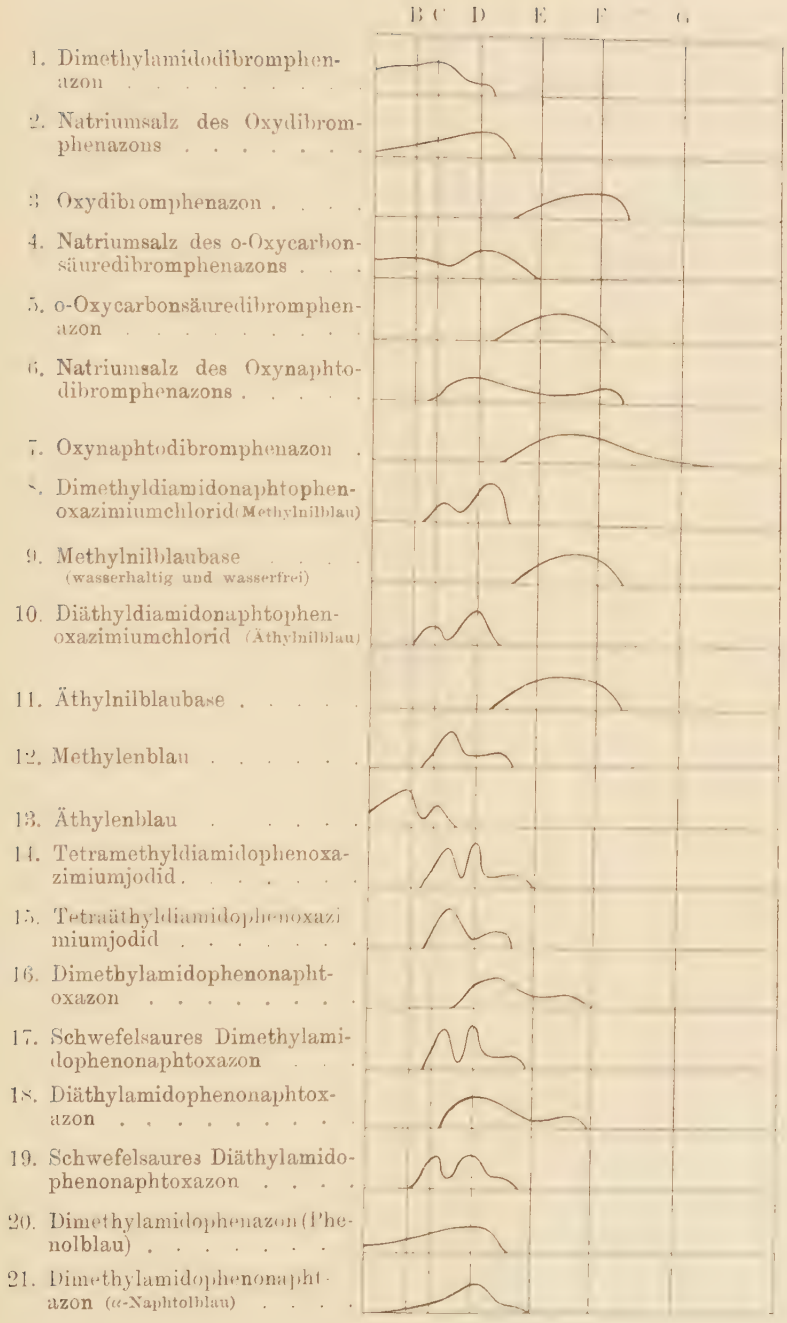
III. Spektroskopische Untersuchungen.

Von Interesse dürften die sprektoskopischen Untersuchungen der Lösungen der in vorliegender Abhandlung beschriebenen, farbigen Verbindungen sein, welche sich leicht mit dem Browning'schen Taschenspektroskop[1]) ausführen lassen. Das einzige hierbei besonders zu beachtende besteht in der Anwendung der richtigen Konzentration der Lösungen; denn dieselben zeigen nur in gewisser Verdünnung die für sie charakteristischen Absorptionstreifen.

Für die Lösungen der der Azonreihe angehörenden farbigen Substanzen genügte bei einer Schichtdicke von 1 cm eine Verdünnung von 1 : 20 000, für die übrigen Substanzen mufsten jedoch verdünntere Lösungen (meist 1 : 100 000) angewendet werden.

Im folgenden finden sich tabellarisch in graphischer Darstellung die Absorptionsspektren der Lösungen der in dieser Arbeit beschriebenen farbigen Verbindungen und einiger ihnen verwandter schon früher bekannter Farbstoffe angegeben.

[1]) Verbessert von H. W. Vogel, Ber. IX, 1645; X, 1428.


B C D E F G
1. Dimethylamidodibromphenazon
2. Natriumsalz des Oxydibromphenazons
3. Oxydibromphenazon
4. Natriumsalz des o-Oxycarbonsäuredibromphenazons
5. o-Oxycarbonsäuredibromphenazon
6. Natriumsalz des Oxynaphtodibromphenazons
7. Oxynaphtodibromphenazon
8. Dimethyldiamidonaphtophenoxazimiumchlorid (Methylnilblau)
9. Methylnilblaubase (wasserhaltig und wasserfrei)
10. Diäthyldiamidonaphtophenoxazimiumchlorid (Äthylnilblau)
11. Äthylnilblaubase
12. Methylenblau
13. Äthylenblau
14. Tetramethyldiamidophenoxazimiumjodid
15. Tetraäthyldiamidophenoxazimiumjodid
16. Dimethylamidophenonaphtoxazon
17. Schwefelsaures Dimethylamidophenonaphtoxazon
18. Diäthylamidophenonaphtoxazon
19. Schwefelsaures Diäthylamidophenonaphtoxazon
20. Dimethylamidophenazon (Phenolblau)
21. Dimethylamidophenonaphtazon (α-Naphtolblau)

Ein Vergleich des Spektrums des Methylenblaus mit demjenigen des entsprechend zusammengesetzten Körpers und seines Homologen in der Oxazinreihe, ergiebt die interessante Thatsache, dafs das Absorptionsspektrum des Methylenblaus mit demjenigen seines Homologen in der Oxazinreihe koïncidiert, während es von demjenigen seines Analogen in dieser Reihe nicht unwesentlich verschieden ist.